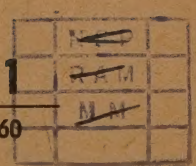
Drucksache

Preis: 2,– DM

Überreicht von der
Dt. Akad. d. Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin
Institut für Obstzüchtung Naumburg/Saale

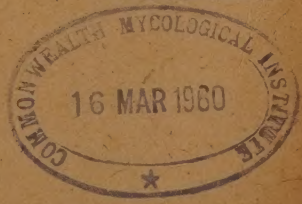
Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst

Herausgegeben
von der
DEUTSCHEN AKADEMIE
DER LANDWIRTSCHAFTSWISSENSCHAFTEN ZU BERLIN
durch die Institute der Biologischen Zentralanstalt
Aschersleben und Berlin-Kleinmachnow



NEUE FOLGE · JAHRGANG 14 (Der ganzen Reihe 40. Jahrg.) · HEFT 1
A 5089 E
Januar 1960

Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. (Berlin)
N. F., Bd. 14 (40), 1960, S. 1–20



INHALT

Seite

Aufsätze

HEINISCH, E.: Chemische Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen auf oder in pflanzlichem Erntegut 1

Kleine Mitteilungen

Vorschau für das wahrscheinliche Auftreten der Viruskrankheiten der Kartoffel im Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik 1960 14

KOCH, H. A.: Gelbschalen als Lockfallen für die Fritfliege (Oscinis frit L.) 15

FLEISCHER, L.: Diskussionsbeitrag zu „Zur Verbesserung der Gelbschalenbeobachtung im Raps während des Frühjahres" von G. LEMBCKE, Potsdam, Heft 3, 1959 15

LEMBCKE, G.: Über ein starkes Auftreten des Rübenderbrüßlers (Bothynoderes puncti-ventris Germ.) in Schöneiche bei Zossen (Brandenburg) 16

Tagungen

Biologische Zentralanstalt Berlin der DAL 10 Jahre in Kleinmachnow! 17

Seite

Besprechungen aus der Literatur

WOLKOW, S. M. u. a.: Album der Schädlinge und Krankheiten landwirtschaftlicher Kulturen im Nicht-Schwarzerdegebiet der europäischen UdSSR 18

KLINKOWSKI, M. (Ed.): Pflanzliche Virologie, Bd. I, II . . . 18

BEAUMONT, A.: Diseases of garden plants 18

ROOSEBOOM, M.: Microscopium 19

SMITH, A. H.: The mushroom hunter's field guide 19

THORPE, W. H.: Learning and instinct in animals 19

THOMAS, J. B.: The Use of Larval Anatomy in the Study of Bark Beetles (Coleoptera: Scolytidae) 19

LEEPER, G. W.: Introduction to soil science 20

BENTON, A. H. u. a.: Principles of field biology and ecology . 20

GIESE, A. C.: Cell physiology 20

HOLLAENDER, A. (Ed.): Symposium on antibodies: Their production an mechanism of action 20

Beilage (Gesetze und Verordnungen)

Norwegen

Einfuhr von lebenden Pflanzen und Pflanzenteilen . . . 1

Ghana

Pflanzenschutz: Einfuhrüberwachung. Mai 1936 1

Vereinigte Staaten von Amerika

Verpackungsmaterial. Dezember 1959 3

S11/59

GERMISAN-
UNIVERSAL-TROCKENBEIZE

GERMISAN-
SAATGUT NASSBEIZE

Organische Quecksilberverbindungen.

Beizmittel gegen chemisch bekämpfbare Brand- und andere Pilzkrankheiten am Saatgut.

Naßbeize auch für Bodendesinfektion, gegen Kohlhernie und Vermehrungspilze, Tomatenstengelfäule, Blattwelke der Gurken, Wurzelkropf in Baumschulen

Großbezug durch die Staatl. Kreiskontore,
Kleinverk. durch BHG, Drogerien u. sonstige Fachgeschäfte.

VEB FAHLBERG-LIST MAGDEBURG

HEFT

Neue Folge · Jahrgang 14 · Januar 1960
Der ganzen Reihe 40. Jahrgang

NACHRICHTENBLATT FÜR DEN DEUTSCHEN PFLANZENSCHUTZDIENST

Herausgegeben von der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin
durch die Institute der Biologischen Zentralanstalt Aschersleben und Berlin-Kleinmachnow

Chemische Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen auf oder in pflanzlichem Erntegut

II. DDT

Von E. HEINISCH

Aus der Biologischen Zentralanstalt Berlin der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin

Die seit etwa 1947 von zahlreichen Forschern bearbeiteten und heute in ihren Grundzügen bekannten toxischen Eigenschaften des DDT sind, neben einigen Fragen der Anwendungstechnik, die Hauptursache für das Interesse nach den Mengen des Insektizids sowie seiner Ab- und Umbauprodukte, die nach der Applikation und vor allem zur Zeit der Inverkehrsetzung auf oder in dem Erntegut vorhanden sind. Die Wichtigkeit einer Nahrungsmittelkontrolle auf DDT-Rückstände auch in unserem Wirkungsbereich ist bereits von FLOTOW (1951) festgestellt worden. In der Zwischenzeit haben sich die Probleme etwas geändert; das DDT allein spielt nicht mehr die Rolle wie noch vor 15 Jahren, es kommen aber immer mehr Mischpräparate von DDT mit anderen Insektiziden, Akariziden und Fungiziden in den Einsatz, was die Arbeit des Analytikers erschwert und die Entwicklung neuer Methoden fordert. Ferner werden jährlich immer größere Mengen von mit DDT und Mischpräparaten behandeltem Obst importiert, so daß es wünschenswert ist, einen möglichst großen Kreis von Chemikern, Biologen, Landwirten und Gärtnern mit der Analytik dieses weit verbreiteten Insektizids vertraut zu machen. In der annähernd 20jährigen Geschichte des DDT als Insektizid sind eine ganze Reihe von Methoden entwickelt worden, die zur Rückstandsbestimmung geeignet sind und auf den verschiedensten chemischen, physikalisch-chemischen, physikalischen, biochemischen und biologischen Verfahren basieren; die meisten haben nur eine begrenzte Bedeutung erlangt, nur wenige, meist colorimetrische, werden heute bereits als „klassische Methoden" bezeichnet. Fast alle diese Verfahren, die in der vorliegenden Arbeit z. T. kritisch referiert werden sollen, machen bei einer Bestimmung der einzelnen Komponenten von Mischpräparaten eine recht komplizierte und zeitraubende vorherige Auftrennung erforderlich, deren quantitative Genauigkeit zudem häufig problematisch ist. Auch auf diese Trennungsverfahren soll hier eingegangen werden. Die einzige relativ einfache und mit bescheidenem Aufwand arbeitende Methode, die eine Auftrennung, qualitative und annähernd quantitative Analyse in einem Arbeitsgang ermöglicht, ist die Papierchromatographie, die es verdiente, als vorläufige Standardmethode in der Pflanzenschutzmittel-Rückstandsanalyse eingeführt zu werden.

Extraktions- bzw. Reinigungsverfahren

Da das DDT eines der wenigen Pflanzenschutzmittel ist, das nach Ansicht fast aller diese Frage bearbeitenden Autoren nur extracuticuläre oder cuticuläre Rückstände ausbildet, genügt meist eine oberflächige Extraktion des Untersuchungsgutes. Ein derartiges Verfahren hat bei Verwendung geigneter Lösungsmittel (hauptsächlich polare, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u. a.) auch meist zur Folge, daß vor allem die lästigen Pflanzenfarbstoffe nicht mitextrahiert werden (z. B. Kirschen, Äpfel u. a.). Wo dies jedoch trotzdem der Fall ist (Möhren, Tomaten und grüne Pflanzen, z. B. Spinat) kann man entweder eines der bei HEINISCH (1959) zusammengestellten Reinigungsverfahren benutzen oder eine Analysenmethode wählen, bei der diese Verunreinigungen nicht stören, z. B. Chlorbestimmungen oder die Papierchromatographie. Eine speziell für DDT geeignete Technik, die eine Mitextraktion störender Pflanzeninhaltsstoffe ausschließt wird von ALESSANDRINI(1957) mitgeteilt: Pergamentpapier wird mit einer dünnen Schicht von Silicon-Hahnfett bestrichen, gegen die zu untersuchende Oberfläche gepreßt und mit Aceton extrahiert. Dieses kann dann zur Analyse verwendet werden.

Trennung des DDT von seinen Um- und Abbauprodukten und anderen Pflanzenschutzmitteln aus Mischpräparaten

Den gangbarsten Weg zur Auftrennung von DDT-Mischpräparaten oder von Metaboliten des DDT bildet die Säulenchromatographie. HARRIS (1950) trennt DDT und HCH in der folgenden Weise: Die Extraktion des mit dem Mischpräparat behandelten pflanzlichen Untersuchungsgutes erfolgt mit Äther.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in mit Nitromethan gesättigtem Hexan aufgenommen, mit einem roten (D- und C-Rot Nr. 18; d. i. 1-Xylyl-azo-2-naphthol) und einem violetten Farbstoff (D- und C-Violett Nr. 2; d. i. 1-Oxy-4-p-toluidino-anthrachinon) markiert und an einer Kieselsäuresäule chromatographiert. Die Trennung der Farbstoffzonen erfolgt bald nach dem Start, das DDT befindet sich in der roten, das HCH in der violetten Zone. Das Verhältnis von HCH : DDT soll jedoch möglichst nicht $> 3 : 5$ sein. Gleichfalls auf einer Kieselsäuresäule mit einem Laufmittel aus n-Hexan mit Nitromethan gesättigt und der Kennzeichnung durch Farbstoffe trennen AMELL und HJELT (1955) DDT und sein Alkali-Abbauprodukt DDE (= 1.1-Bis(4-chlorphenyl) -2.2-dichlor-äthylen). PEON (1955) benutzt zur DDT-HCH-Aufteilung eine mit Wasser durchfeuchtete Silicagelsäule; das in Petroläther gelöste Insektizidgemisch soll ca. 24 Stunden mit der Säulenfüllung unter sorgfältigem Luftabschluß im Gleichgewicht stehen und wird dann mit successiven Petroläthergaben eluiert. Bei einer Gesamtmenge von 0,1–0,2 g der beiden Präparate befindet sich das DDT in den ersten 150–170 ml Eluat. Nach 180–200 ml Petroläther folgt das α-HCH dann das γ-HCH. Auf ähnliche Weise trennen KUNZE und LAUG (1951) DDT und Methoxychlor; (1.1-Bis-(4-methoxyphenyl)-2.2.2.-trichloräthan); als Säulenfüllung dient ein Gemisch von MgO und Celite, eluiert wird mit Hexan.

Die Trennung DDT-Chlorbenzilat 4.4'-Dichlorbenzilsäure-äthylester) gelingt nach BAKER und SKERRLETT (1958) in der Weise, daß die beiden Präparate aus einer aliphatischen Kohlenwasserstofflösung (Petroläther, Benzin usw.) an einer sauren Aluminiumoxydsäule adsorbiert werden; die Elution des DDT gelingt mit Tetrachlorkohlenstoff, die des Chlorbenzilats mit heißem Alkohol.

Einen vollständigen säulenchromatographischen Trennungsgang von DDT und seinen Stoffwechselzwischenprodukten beschreiben STERNBURG und KEARNS (1952). Der mit Na_2SO_4 getrocknete Ätherextrakt wird zunächst zur Herauslösung von 4.4'-Dichlor-diphenyl-essigsäure („DDA") und 4-Chlorbenzoesäure mit Alkali ausgezogen, der Äther verjagt, der Rückstand in 5 ml Petroläther aufgenommen, in eine Al_2O_3-Säule gegeben, mit 2×5 ml Petroläther nachgewaschen, mit 60 ml Petroläther das DDE eluiert, mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff das DDT, mit 65 ml Benzol das 4.4'-Dichlorbenzophenon und mit 50 ml Aceton oder Äther das 4.4'-Dichlorbenzhydrol.

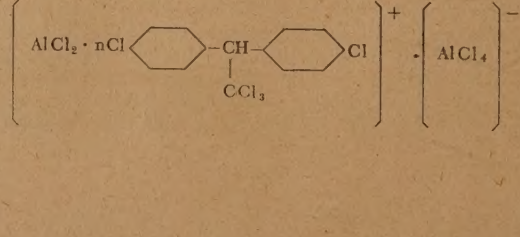
Einfache qualitative Vorproben

Der Analytiker, der vor der schweren Aufgabe steht, Rückstände ihm unbekannter Pflanzenschutzmittel nachzuweisen, muß zunächst versuchen, den Kreis der sehr vielen Möglichkeiten einzuengen. Hierbei werden ihm ein Berater aus dem praktischen Pflanzenschutz oder noch besser eigene Kenntnisse auf diesem Gebiet die Arbeit sehr erleichtern; er wird z. B. je nach Art des zu untersuchenden Pflanzenmaterials und der Jahreszeit eine ganze Reihe von Mitteln (bei einer normalen Behandlung) als unwahrscheinlich zunächst zurückstellen können. Das zweite Hilfsmittel wird dann ein entsprechender Gruppentest (Halogenkohlenwasserstoffe, Phosphorsäureester usw.) sein. Einen einfachen Test auf Halogenkohlenwasserstoffe, der von MAJUMDER und PINGALE (1954) entwickelt wurde, haben wir bei unserer Arbeit mit befriedigenden Ergebnissen angewandt. Der Acetonextrakt wird (wenn nötig) durch Baumwolle filtriert, auf ca. 1 ml eingeengt, hiervon 1 Tropfen auf einen Streifen Filtrierpapier oder besser Schleicher & Schüll Nr. 2043 b gebracht, getrocknet, durch einen mit Monoäthanolamin gefüllten Trog gezogen, bei 90–100° getrocknet, mit einer Lösung von 0,1 n $AgNO_3$ + konz. HNO_3 (3 : 1) besprüht und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Eine nach ca. 5–10 Minuten auftretende, violette Verfärbung zeigt die Anwesenheit von DDT oder HCH an. Nach der Originalmethode der Autoren lassen sich noch 5 μg der beiden Insektizide deutlich erkennen. Bei Betrachtung im UV-Licht ist jedoch noch 1 μg deutlich erkenntlich; wir sind bestrebt, durch Auswahl anderer Reagentien die Methode noch empfindlicher zu gestalten bzw., da die Halogenkohlenwasserstoff-Insektizide entsprechend ihrem chemischen Aufbau unterschiedlich auf die Dehalogenierung reagieren, bereits den Kreis der in Frage kommenden Präparate einzuengen.

Ist die Anwesenheit von Halogenkohlenwasserstoffen gesichert und will der Analytiker nicht die Papierchromatographie anwenden, so kann er einen der folgenden colorimetrischen Tests benutzen, die bei einiger Erfahrung auch bereits grobe quantitative Aussagen ermöglichen. Allerdings sind hier farblose Extrakte die Voraussetzung, und mehrere Autoren weisen zu Recht auf die vielen Störungen, denen diese Verfahren ausgesetzt sind, hin.

Eine der ältesten Methoden dieser Art stammt von CHAIKIN (1946) und wurde von RAFFAELI (1948) zur halbquantitativen Rückstandsbestimmung ausgearbeitet. Das DDT wird mit Äther herausgelöst, der Extrakt mit einer konzentrierten $KMnO_4$-Lösung, die mit H_2SO_4 angesäuert ist, entfärbt, der Äther verjagt, der Rückstand in wenig Eisessig aufgenommen, hiervon 1–2 ml in eine Küvette gebracht, 10 ml konzentrierte H_2SO_4 zugegeben, durchgeschüttelt, für 10 Minuten in ein kochendes Wasserbad gestellt und abgekühlt. Eine gelbe Farbe zeigt die Anwesenheit von DDT an; wird die optische Dichte in einem Spektralphotometer bei 435 mμ gemessen, kann die Konzentration im Bereich von 20–500 μg mit einer Genauigkeit von 1–2% bestimmt werden. Die Essigsäure-Konzentration ist sehr wichtig; bei Verwendung von nur einem ml wird 20% mehr Farbe entwickelt. Nach dem Abkühlen ist die Farbe für 1 Stunde beständig. Die Autoren nehmen an, daß die Farbreaktion auf einer Oxydation des DDT durch die heiße Schwefelsäure zum Carbinol beruht; aromatische Carbinole bilden mit H_2SO_4 häufig Färbungen aus.

Eine zunächst sehr bestechend aussehende Technik beschreibt KNOTZ (1951). Das Untersuchungsgut wird mit Monochlorbenzol oberflächig abgespült, 10 ml hiervon mit 0,1 g frischem wasserfreiem $AlCl_3$ versetzt und 1 Minute im kochenden Wasserbad erhitzt. Der Verfasser gibt die folgenden Farbwerte, die sich hierbei entwickeln sollen, an: 0,025 mg DDT = gelborange, 0,05 mg = orange, 0,25 mg = rotbraun, 0,5–1 mg = dunkles Weinrot und 5 mg = intensives Dunkelviolett. Er deutet die Reaktion nach LEBEDEW (1948) und KORSCHAK und LEBEDEW (1948) in der Weise, daß sich zunächst ein Komplex der vermutlichen Konstitution



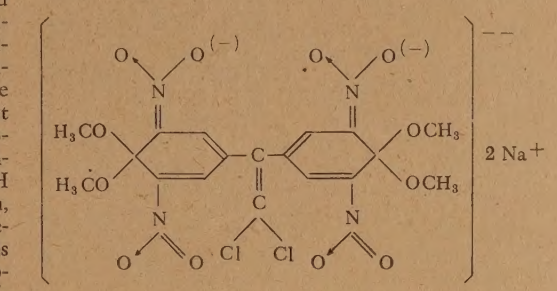
bildet, der dann mit dem Chlorbenzol im Sinne der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese reagiert. In eigenen Versuchen ist uns die Reproduzierung dieser Reaktion nie gelungen. Wir erhielten stets auch mit DDT-freiem Monochlorbenzol rote Färbungen, die bei DDT-Zusatz allerdings intensiver wurden, so daß bereits 1 μg mit dem LANGE-Colorimeter nachweisbar war. Diesem Übelstand konnten wir durch Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel recht gut ausweichen. Die Blindprobe ergab hierbei nur ganz schwach gelbliche Lösungen, 5 μg DDT aber bereits eine deutlich rosarote Färbung, die zu einem einfachen informativen Test angewandt werden kann. Obgleich eine Reihe aromatischer Halogenkohlenwasserstoffe mit $AlCl_3$ gleichfalls gefärbte Verbindungen geben, reagieren HCH und andere organische Halogeninsektizide (Toxaphen, Aldrin, Dieldrin u. a.) negativ, so daß diese Reaktion mit den angeführten Einschränkungen als DDT-spezifisch bezeichnet werden kann. Der Farbkomplex wird durch Verbindungen mit aktiven H'-Ionen (H_2O, Alkohole, organische Säuren usw.) sofort zerstört.

WASICKY und Mitarbeiter (1947) erwähnen eine allerdings wenig empfindliche Reaktion. DDT in wässrig-alkoholischer Lösung ergibt mit Ammoniak und β-Methyl-umbelliferon eine blauviolette Fluoreszenz.

GARBE und KRIPPNER (1955) versetzen den DDT-enthaltenden Aceton-Extrakt (ca. 3 ml) mit 2–3 Tropfen 0,5 n-äthanolischer KOH (Überführung in die Diaryläthylenverbindung), verdunsten das Lösungsmittel und betupfen den Rückstand mit einer Lösung von 0,25 g Kaliumbichromat in 100 ml konzentrierter H_2SO_4. Bei Mengen von $<100\,\mu$g ist es erforderlich, das Reagens im Verhältnis von 1 : 15 mit konzentrierter H_2SO_4 zu verdünnen. Es entstehen orange bis karminrote Flecke, die sich jedoch ziemlich schnell entfärben. Die Autoren geben eine untere Erfassungsgrenze von 1 μ g an; es gelang uns jedoch nicht, diese Genauigkeit zu erreichen. Der Nachweis ist auch neben HCH möglich, das Reagens ist nur am Tage der Herstellung von optimaler Wirkung. JOHNSON (1956) extrahiert mit n-Hexan, setzt gleichfalls 3 Tropfen 0,5 n-äthanolische KOH zu, dunstet das Lösungsmittel ab, nimmt nach dem Abkühlen den Rückstand in 4–5 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff auf und setzt unter leichtem Umschütteln 2 ml einer Lösung von 1 ml konzentrierter HNO_3 und 30 ml konzentrierter H_2SO_4 zu. Nach 5 Sekunden wird eine grüne Färbung sichtbar, die eine Minute anhält. Die Empfindlichkeit dieses Tests ist jedoch sehr gering (ca. 0,2-2 mg DDT).

„Klassische" colorimetrische Methoden

Die am häufigsten angewandte colorimetrische Methode, die bei einer hohen Empfindlichkeit sehr korrekt (wenn auch etwas zeitraubend) arbeitet und gleichermaßen für die Serienuntersuchungen der Lebensmittelhygiene wie für die Grundlagenforschung geeignet ist, wurde von SCHECHTER und Mitarbeitern (1944, 1945 und 1947) entwickelt. Von CARTER (1950) ist sie als offizielle AOAC (Association of the official agricultural Chemists", USA) empfohlen und von zahlreichen Autoren zur Untersuchung der verschiedensten unverarbeiteten und verarbeiteten pflanzlichen und tierischen Lebensmittel verwendet worden. Sie ist unter dem Namen „SCHECHTER-HALLER-Methode" bekannt und basiert auf einer Umsetzung des DDT in die symmetrische Tetranitroverbindung (1.1–Bis–(4–chlor–3.5–dinitro–phenyl)–2.2.2–trichloräthan), die dann mit Natrium-methylat einen Komplex von vermutlich folgender Zusammensetzung bildet:



Ist reines p.p'-DDT das Ausgangsmaterial, so hat der Komplex eine blaue, bei o.p'-DDT eine purpurrote Farbe. Bei technischen Präparaten, die zu etwa 80% aus dem p.p'-Isomeren bestehen, resultieren dann entsprechende Mischfarben. In der ursprünglichen Vorschrift wird der DDT-enthaltende (vorher entfärbte) Benzolextrakt zur Trockne gebracht, (die letzten Benzol-Reste durch einen warmen Luftstrom), der abgekühlte Rückstand mit 3 ml Nitriergemisch (rauchende HNO_3 : konz. H_2SO_4 = 1 : 1 Vol) versetzt, 30 Minuten am kochenden Wasserbad stehen gelassen, abgekühlt, mit 25 ml Wasser verdünnt, in einen Scheidetrichter gefüllt, 3 × mit je 15 ml Äther ausgezogen (5 Minuten schütteln), die vereinigte ätherische Lösung 2 × mit je 10 ml 5%iger NaOH gewaschen, mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, der Äther (zuletzt mit einem Luftstrom) verjagt, der Rückstand in 25 ml Benzol aufgenommen, davon 5 ml abpipettiert, mit genau 10 ml Natriummethylat-Lösung (10 g Natriummethylat in 100 ml absolutem Methanol) durchgemischt, 15 Min. lang (bis zur Entwicklung des Farbmaximums) stehen gelassen und colorimetriert.

Falls das käufliche Natriummethylat nicht zugänglich ist, kann man sich die fertige (ca. 2,6 normale) Lösung nach der folgenden Vorschrift herstellen. 75 ml des käuflichen Methanols werden mit 5 g reinen Mg-Spänen und 0,5 g Jod am Rückfluß zunächst schwach erwärmt bis die einsetzende, starke H_2-Entwicklung abgeklungen ist und dann am schwach siedenden Wasserbad so lange erwärmt, bis das gesamte Mg in das Methylat übergegangen ist. Jetzt wird die Lösung zu 900 ml unbehandeltem Methanol gegossen, $^1/_2$ Stunde am Rückfluß gekocht, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abdestilliert, mit 3–5 g Weinsäure (zur Entfernung eventueller basischer Verunreinigungen) versetzt und neuerdings abdestilliert. 30 g frisch geschnittenes (oxyd- und hydroxydfreies) Na-Metall werden nun durch den Rückflußkühler in einen mit 100 ml des so hergestellten, wasserfreien Methanols beschickten Rundkolben eingetragen, (wenn nötig) so lange schwach erwärmt, bis sich das Metall gelöst hat, die Lösung hierauf mit wasserfreiem Methanol in einen 500 ml-Meßkolben überspült, zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt und von Carbonat-Verunreinigungen abzentrifugiert.

Die Anwendung dieser Methode in unveränderter oder nur wenig modifizierter Form auf DDT-Rück-

standsbestimmungen in den verschiedensten pflanzlichen Materialien beschreiben CARTER (1949), JACOBS und HONG (1950), PRICKETT und Mitarbeiter (1950), FAHEY und RUSK (1951), PETROSINI (1951), ZEUMER (1952, 1953 und 1959) u. a.

ADAM und ZUST (1947) nitrieren etwas abweichend von der Originalmethode mit 0,2 g KNO_3 und 2 ml konzentrierter H_2SO_4 (20 Minuten Erwärmen am Wasserbad) und lassen die Farbentwicklung mit Na-Methylat nicht in Benzol, sondern in Methanol vor sich gehen. DOWNING und NORTON (1951) und PONTORIERO und GINSBURG (1953) haben die Dauer der SCHECHTER-HALLER-Methode etwas verkürzt, indem sie auf das Ausäthern des nitrierten Produktes verzichten und gleich nach der Nitrierung mit Benzol extrahieren. Allerdings wird hierbei das o.p'-Isomere nicht mit erfaßt, so daß man zu dem gemessenen DDT-Wert noch ca. 20% zuschlagen muß. Das nitrierte Produkt wird mit 2 × je 10 ml Wasser in einen mit 25 ml kaltem Wasser beschickten Scheidetrichter gespült, genau 25 ml Benzol zugegeben, 1–2 Minuten geschüttelt, das Wasser abgetrennt und verworfen, die Benzolschicht 1 Minute mit 10 ml 5%iger NaOH geschüttelt, die wässrige Phase verworfen, die letzte Operation so oft wiederholt, bis die Lösung farblos ist, 2 × mit je 15 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die Benzolschicht durch trockene Baumwolle in eine Glasstopfen-Flasche filtriert. Hiervon werden 2,5 ml abpipettiert, mit 5 ml der Na-Methylat-Lösung versetzt, 15 Minuten stehen gelassen und die photometrische Dichte bei einer Wellenlänge von 580 mμ gemessen. Nach dieser Methode konnten die Autoren 25–30 Proben innerhalb von 4 Stunden verarbeiten; die Farbe bleibt 3 Stunden konstant.

Als eine gewisse Vereinfachung der SCHECHTER-HALLER-Methode kann eine von ILLING und STEPHENSON (1946) entwickelte und von vielen Autoren aufgegriffene und verbesserte Methode aufgefaßt werden, die im wesentlichen darauf beruht, daß das Tetranitro-DDT mit alkoholischer Kalilauge (anstelle des Natrium-Methylats) umgesetzt wird, wobei sich gleichfalls eine blaue bis purpurrote (je nach der Konzentration des DDT) Färbung entwickelt. Die Empfindlichkeit ist fast so groß wie bei dem SCHECHTER-HALLER-Verfahren, desgleichen die Genauigkeit. Die noch etwas umständliche, ursprüngliche Methode sieht eine Nitrierung mit $KNO_3 + H_2SO_4$, Ausäthern, Entfernung des Äthers, Aufnehmen in Aceton-Äthanol und Umsetzung mit 5%iger alkoholischer KOH vor; nach 20 Minuten hat sich die Farbe voll entwickelt und kann je nach der anfallenden DDT-Menge entweder direkt colorimetriert (50 μg DDT liefern noch blaue Farben) oder mit Äthanol-Wasser verdünnt, gemessen und mit einer entsprechenden Eichkurve verglichen werden. Geringere Konzentrationen liefern gelbe Färbungen.

Diese Methode ist vor allem von ALESSANDRINI (1948 (a) und (b), 1950 und 1951) sowie von WASCHKOW u. Mitarbeiter (1951) u. ZHURAVLEV und KAZAKOWA (1954) vereinfacht zur Rückstandsbestimmung von DDT auf grünen Pflanzen, Obst, Getreide, Mehl u. a. angewandt worden. Obst und Gemüse werden auf geeignete Weise mit Äther extrahiert (bei Zimmertemperatur), der Äther abgedunstet, der Rückstand in 4–5 ml Nitriersäure (H_2SO_4 d = 1,84 : HNO_3 d = 1,52 = 10 : 15) aufgenommen, 2–3 Minuten am kochenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt, in einen Scheidetrichter mit 8–10 ml Wasser gegeben, 2–3 × mit je 2–3 ml Wasser nachgewaschen, 3 ml Benzol zugefügt, geschüttelt, die Benzolschicht abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet, 2 ml ca. 1 n-alkohol. KOH zugegeben und 1 Minute geschüttelt. Nach 2 Minuten werden 2 ml der Lösung abgetrennt und die blaue bzw. violette Farbe colorimetrisch gemessen. Die Reinigung der Extrakte (bei gefärbten Lösungen durch Säulenchromatographie, bei Getreide und fett- bzw. ölhaltigen Auszügen durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 und Natriumsulfat oder Oleum) kann in der ätherischen Lösung erfolgen.

Eine weitere wesentliche Vereinfachung, die dieses Verfahren als eine nunmehr bequeme, billige und relativ sichere Methode zur Rückstandsbestimmung von DDT anbietet, beschreiben MARTIN und BATT (1953 und 1958). Die Extraktion erfolgt mit Tetrachlorkohlenstoff, die Einschleppung von Begleitstoffen wird dadurch vermindert, trotzdem vorhandene störende Fremdstoffe können in der Lösung entfernt werden. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand 10 Minuten am Wasserbad mit 2 ml H_2SO_4-rauchender HNO_3 (1 : 1) nitriert, mit Wasser verdünnt, mit 4n KOH gegen Lackmus neutral gemacht, mit 15, dann mit 5 ml CCl_4 extrahiert, der vereinigte Extrakt mit 3 ml Wasser gewaschen, durch eine mit wasserfreiem Na_2SO_4 gefüllte Fritte gesaugt, in einem 25 ml-Meßkolben mit CCl_4 bis zur Marke aufgefüllt, eine aliquote Probe entnommen, auf 0,5 ml eingeengt (die letzten ml bei 40° mit einem Luftstrom), mit 5 ml 5%iger äthanolischer KOH versetzt, 5 Minuten stehen gelassen und visuell oder colorimetrisch gemessen. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei ca. 5 μg DDT.

Eine Beschleunigung der Farbentwicklung durch Zugabe von 2 Tropfen Glycerin gelang QUINTANA Y MARI und CID CAPELLA (1946). Das einfachste und am schnellsten durchführbare der in diesem Abschnitt erwähnten Verfahren stammt von STIFF und CASTILLO (1945). Es basiert auf einer Reaktion von DDT mit einer Xanthydrol-Pyridinlösung, wobei eine rote Farbe entsteht. Die Autoren geben als untere Erfassungsgrenze 10 μg an. Der Reaktionsmechanismus wird von ihnen nicht angeführt.

Zur Herstellung des Reagens werden 700 ml Pyridin und 50 g KOH-Plätzchen im Dampfbad am Rückfluß so lange erhitzt, bis sich das KOH gelöst hat (ca. 1 Stunde), dann neuerdings 50 g KOH-Plätzchen eingetragen, auf einer Heizplatte 45 Minuten gekocht, vom Ungelösten abdekantiert, abdestilliert und entsprechend 0,2% Wasser zugegeben. Aus dem so vorbereiteten Pyridin wird unmittelbar vor jeder Untersuchung das Reagens zubereitet; für 10 Messungen benötigt man 100 ml. 200 mg Xanthydrol werden mit 100 ml des vorbereiteten Pyridins in einen Kolben mit Rückflußkühler gegeben, zum schwachen Sieden gebracht und durch den Rückflußkühler 4,5 g KOH-Plätzchen zugegeben. Die Lösung wechselt von gelb über orange zu einem Dunkelgrün. Wenn die Farbe die eines Dithizon-Vergleichsreagens' (5 mg Dithizon/1 l CCl_4) erreicht hat, wird das Erwärmen abgebrochen. Beim Abkühlen wird die Farbe wieder schwach gelb. Man dekantiert sorgfältig von dem ungelösten KOH ab und mißt entweder innerhalb von 15 Minuten oder füllt in ein gut verschließbares Gefäß ab, wo es 2 Stunden unverändert haltbar ist.

Zur Messung wird der DDT-haltige Extrakt in einer Küvette sorgfältig zur Trockne eingedunstet, 10 ml des Xanthydrol-Pyridinreagens zugefügt, die Küvette mit einem Korkstopfen, der unten mit einer Staniol-Folie verkleidet ist, lose verschlossen (um die Luftfeuchtigkeit auszuschließen), in ein Ölbad von 120 °C eingeführt, 8 Minuten erhitzt, herausgenommen, vom Öl gesäubert, 1 Minute in einen Kühlschrank gestellt und unter Benutzung eines 520 mμ-Filters photometriert. CLABORN (1946) wendet diese Methode zur Bestimmung von DDT-Rückständen auf Äpfeln in Gegenwart größerer Mengen von DDD (1.1.-Bis-(chlorphenyl)-2.2-dichloräthan), das sich gegen diese Reaktion negativ verhält, mit gutem Erfolg an. FAHEY und RUSK (1951) geben diesem Verfahren bei der Aufarbeitung von Grünmais-Proben den Vorzug vor der SCHECHTER-HALLER-Methode, da sie bei fast der gleichen Empfindlichkeit schneller und einfacher arbeitet.

STIFF und CASTILLO (1946) arbeiteten ihre eigene Methode zu einem außerordentlich einfachen Test um, der sogar auf dem Felde durchgeführt werden kann. Als Reagenzien werden lediglich eine 0,4%ige Lösung von Xanthydrol in reinem, wasserfreien Pyridin und KOH-Plätzchen benötigt. Das Pyridin muß meist in der Weise vorbehandelt werden, daß man es einige Tage in Berührung mit Ätzkali stehen läßt und dann destilliert. Die Pyridin-Xanthydrol-Lösung ist einige Tage in gut verschlossenem Zustand haltbar. Die KOH-Plätzchen müssen peinlichst vor jeder Luftfeuchtigkeit geschützt werden. Die erforderlichen Geräte sind: Reagenzgläser, ein Spirituskocher, Reagenzglashalter, eine 2 ml-Pipette und einige mit Paraffinöl getränkte Wattebäusche. Das Untersuchungsmaterial wird mit dem Wattebausch abgerieben, 2 KOH-Plätzchen in das Reagenzglas gegeben, 2 ml des Pyridin-Xanthydrol-Reagens hineinpipettiert und die Lösung am Spirituskocher zum schwachen Sieden gebracht. Wenn die Lösung grün wird, kocht man noch für einige Sekunden kurz auf. Bei Anwesenheit von DDT geht die Farbe in rot, bei Abwesenheit schneller in gelb über. 25 μg sind durch Vergleich mit der Blindprobe erkenntlich, 75 μg geben eine sehr deutliche rosa Färbung.

Weniger gebräuchliche colorimetrische Methoden

Ein Verfahren, das (ähnlich dem von KNOTZ (1951) bei den Vorproben erwähnten) auf einer Reaktion mit wasserfreiem Aluminiumchlorid beruht, wird von BAILES und PAYNE (1945) beschrieben. 10 ml der benzolischen DDT-Lösung werden 5 Minuten bei einer konstanten Temperatur von 66 °C gehalten, danach erfolgt eine Zugabe von 0,5 g $AlCl_3$ und ein 1stündiges Erwärmen auf 66 °C. Der gebildete Farbkomplex wird mit 3 ml Wasser zerstört, mit 30 ml Benzol versetzt, mit 1,5 g Calciumchlorid getrocknet bis die Lösung klar ist, in eine 50 ml Küvette abdekantiert, der $CaCl_2$-Rückstand mit Benzol gewaschen, das Waschbenzol mit dem anderen vereinigt, auf 50 ml aufgefüllt und die orange Farbe colorimetriert.

ILLING und STEPHENSON (1946) geben eine Methode an, die auf einer Nitrierung und vorsichtigen Reduktion des gebildeten Tetranitro-DDT mit Hydroxylamin basiert. Die Nitrierung erfolgt wieder mit KNO_3 und konzentrierter H_2SO_4, das nitrierte Produkt wird mit 10 ml Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt, in 10 ml Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit 5 ml Wasser gewaschen, der Äther verjagt, der trockene Rückstand in einer Mischung von 7 ml Aceton, 3 ml Wasser, 3 ml 10%iger, wässriger NH_3-Lösung und 2 ml 2%iger Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung aufgenommen, die Küvette verkorkt und 2 Stunden in ein Wasserbad von 63–65 °C gestellt. Die Farbe der abgekühlten Lösung wird colorimetriert und mit einer Standardkurve verglichen. 50 μg können nachgewiesen, bis zu 0,7 mg mit einer Genauigkeit von 50 μg bestimmt werden.

AMSDEN und WALBRIDGE (1954) verwenden zur Reduktion des nitrierten DDT Isopropylamin. Der Ätherextrakt wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 3–4 ml Nitriergemisch (rauchende HNO_3 und konzentrierte H_2SO_4 = 1 : 1 vol) ca. 5 Minuten am kochenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt, mit 3 × je 2 ml Wasser in einen Scheidetrichter, der 10 ml Wasser enthält, gespült, 10 ml Benzol zugefügt, 30 Sekunden geschüttelt, die Benzolschicht abgetrennt, 1 ml hiervon entnommen, in einer Küvette mit 3 ml einer Lösung von Isopropylamin-Benzol (1 : 1 vol) versetzt, durchgeschüttelt und die gelbe Farbe mit einer Standard-Kaliumbichromat-Lösung verglichen. 50 μg liefern eine gelbe Farbe.

WICHMANN und Mitarbeiter (1946) beschreiben eine zwar umständliche (Dauer: ca. 26 Stunden) Methode, die nach Angabe des Autoren jedoch ausschließlich nur das unveränderte DDT erfaßt und daher zu Grundlagenforschungszwecken angewandt werden kann. Sie beruht auf einer Überführung des DDT in das Dichlorbenzophenon, welches dann in bekannter Weise in sein 2.4-dinitro-phenylhydrazon umgesetzt wird:

$$(ClC_6H_4)_2\,CH{-}CCl_3 \xrightarrow[\text{in Benzol}]{\text{alkoholische KOH}} (ClC_6H_4)_2\,C = CCl_2 \xrightarrow{CrO_3 \text{ in Eisessig}} (ClC_6H_4)_2{=}C{=}C{=}O + H_2N{-}NH{-}C_6H_3\,(NO_2)_2 \longrightarrow (ClC_6H_4)_2\,C{=}C{=}N{-}NH{-}C_6H_3(NO_2)_2$$

1.1-Bis-(4-chlorphenyl)-2.2-dichlor-äthylen — 4.4'-Dichlorbenzophenon — 2.4,-Dinitro-phenylhydrazin — 2.4.-Dinitrophenylhydrazon des 4.4-Dichlorbenzophenons

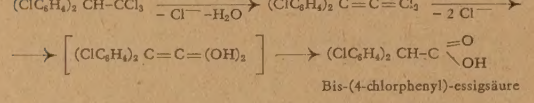
Das Endprodukt wird unter Verwendung eines 530 mμ-Filters colorimetriert. FORREST und Mitarbeiter (1946) verwenden ein ähnliches Verfahren.

BRADBURY und Mitarbeiter (1947) und nach ihnen GANDOLFO (1951) verfahren in der Weise, daß der vom Lösungsmittel befreite Extrakt mit 0,5 ml reinem, frisch destillierten Diäthylsulfat und mit 5,5 ml einer 0,5%igen Lösung von reinem unkristallisierten Hydrochinon in reiner, N-freier Schwefelsäure versetzt, durchgemischt, 3 Minuten im kochenden Wasserbad angeheizt und dann schnell unter laufendem Wasser abgekühlt wird. Es erscheint eine weinrote Färbung, die bei Anwesenheit von 100 μg DDT gut wahrnehmbar ist.

Chlorbestimmungen

Die teilweise oder vollständige Abtrennung der Chlor-Atome im DDT-Molekül gehört zu den ältesten, z. T. aber auch heute noch praktizierten Methoden der DDT-Bestimmung. Sie besitzt zwei wesentliche Vorteile; auf eine Reinigung der Extrakte kann meist ver-

zichtet werden und eine Kontrolle des Um- und Abbaues auf oder in dem behandelten Material, der sich zunächst in einer Verminderung bzw. in einem vollständigen Verlust des aliphatisch gebundenen Chlors äußert, ist durch eine Kombination der Chlor-Bestimmungsverfahren möglich. Der hauptsächliche Nachteil liegt in der Unspezifität der Methoden. Sie werden zweckmäßig nur dann angewandt werden, wenn der Analytiker weiß, daß er DDT-Rückstände zu bestimmen hat. Entsprechend dem unterschiedlichen Reaktionsvermögen der 5 Chloratome kann ihre Abtrennung in 3 Stufen erfolgen. Der Mechanismus der alkalischen Herausspaltung von 1 Chloratom („labiles Chlor") und von 3 Chloratomen („hydrolysierbares Chlor") aus dem aliphatischen-CCl_3-Rest wird von WAIN und MARTIN (1947) wie folgt formuliert:



Bis-(4-chlorphenyl)-essigsäure

Die Abspaltung aller 5 Chlor-Atome („Gesamtchlor") wird meist durch verschiedene Modifizierungen der STEPANOW (1906)-Methode, also durch Einwirkung von metallischem Natrium in einem Alkohol, erreicht.

Eine der ersten Vorschriften zur DDT-Rückstandsbestimmung durch Ermittlung des „labilen Chlors" stammt von GUNTHER (1945). Der DDT-enthaltende Benzolextrakt wird zur Trockne eingedampft (wobei die Temperatur 95 °C nicht übersteigen soll), der Rückstand in 50 ml 1n-alkoholischer KOH aufgenommen, die Lösung 30 Minuten auf der Heizplatte am Rückfluß gekocht, 50 ml Wasser (durch den Rückflußkühler) zugefügt, dann 50 ml 2n-HNO_3 und nochmals 50 ml Wasser, durchgeschüttelt, 5 ml Nitrobenzol (zur besseren Koagulation) und exakt 20 ml 0,1n $AgNO_3$ zugegeben, der Kolben verschlossen, einige Sekunden gut durchgeschüttelt, mit 3 ml 1n-$Fe(NO_3)_3$ als Indikator versetzt und zuletzt mit 0,1n KSCN-Lösung der Überschuß an $AgNO_3$ titriert.

GUNTHER und MILLER (1950) führen die vorstehende Methode in die Serienanalyse ein, indem sie eine „stripping machine", d. h. eine mechanische Vorrichtung zur Ablösung der DDT-Rückstände aus dem Untersuchungsgut verwenden, die eine Durchführung von bis zu 60 Analysen täglich, bei einem Preis von ca. 1,25 Dollar je Analyse (einschließlich der Löhne, Gehälter, Chemikalien und Apparaturenabnutzung) ermöglicht. Für Untersuchungsgut mit einem höheren Gehalt an Ölen oder Schwefelverbindungen schlagen die Autoren eine von BAIER und Mitarbeiter (1946) entwickelte Modifikation vor, in der die 1n-alkoholische KOH durch 4,5n-methanoliches Ammoniak ersetzt ist. Dieses Verfahren erfordert jedoch eine Behandlungszeit von 16 Stunden.

WICHMANN (1946) studierte eingehend die alkalische Abspaltung des „labilen Chlor" und kam zu dem Ergebnis, daß 0,38n-alkoholische KOH nur aus dem p.p'-Isomeren 1Mol HCl abspaltet (bei 1stündiger Einwirkung bei 30 °C), aus dem o.p'-Isomeren jedoch nur 0,22 Mol. Bei der Verwendung von 1n-alkoholischer KOH unter den oben angeführten Bedingungen gibt das o. p'-Isomere aber mehr als 1 Mol HCl ab. Der Autor schlägt daher das folgende Verfahren vor, bei dem beide Isomeren je 1 Mol HCl liefern. 350 ml des Benzolextraktes werden mit 10 ml 2n-KOH auf der Heizplatte aufgekocht, mit einem Liebig-Kühler versehen, 250 ml der Lösung abdestilliert, ein Rückflußkühler aufgesetzt, 10 ml 96%iges Äthanol zugefügt, 30 Minuten gekocht, abgekühlt, in einen Scheidetrichter gefüllt, 2 × mit 10 ml Wasser gewaschen, mit ca. 3 ml verdünnter HNO_3 (1 : 1) gegen Lackmus angesäuert, 15 ml Äther (zur Vermeidung von Emulsionen) zugegeben, 1 Minute geschüttelt und beide Schichten scharf getrennt. Die untere wässrige Phase, welche das Cl' enthält und meist etwas trübe ist, wird durch eine mit angefeuchteter Watte bedeckte Fritte in einen 250 ml Erlenmeyer-Kolben abgelassen, die obere Phase 3 × mit je 5 ml Wasser durchgewaschen, die kombinierten wässrigen Phasen mit 25%iger NaOH gegen Lackmus schwach alkalisch gemacht, mit 1 ml Perhydrol (zur Zerstörung von labilen S-Verbindungen) versetzt, 10 Minuten auf ein siedendes Wasserbad, dann 5 Minuten auf eine Heizplatte gestellt, abgekühlt, 5 ml verdünnte HNO_3 (1 : 1) zugegeben, zu der jetzt farblosen und nahezu wasserklaren Lösung ein Überschuß von 0,1n-$AgNO_3$ zugefügt, das gebildete AgCl durch einen mit Asbestwatte ausgelegten Goochtiegel abfiltriert und der Rest des $AgNO_3$ mit 0,1n-NH_4SCN titriert. Diese Methode wird wegen ihrer großen Genauigkeit trotz des beträchtlichen Zeitaufwandes noch immer (BARLOW (1955), STOBWASSER (1959)) angewandt.

MAMELI (1952) erwähnt, daß die Hydrolyse gleichfalls mit 1n-KOH durch eine 30 Minuten dauernde Einwirkung bei Zimmertemperatur zu befriedigenden Ergebnissen führt. BROKER (1953) bestimmt das gebildete Cl' durch direkte Titration mit n/100 $Hg(NO_3)_2$. MELLINI (1950) befreit das labile Chlor aus dem zur Trockne gebrachten Rückstand durch eine Einwirkung von 10 ml 0,5n-alkoholischer KOH (25–30 Minuten kochen am Rückfluß); die überschüssige KOH wird gegen Phenolphthalein zurücktiriert.

KEMP und Mitarbeiter (1950), FOMITSCHEWA (1952) und MAZZARI (1952) ersetzen die häufig subjektiven Einflüssen unterworfenen und auch etwas zeitraubenden Titrationsverfahren durch nephelometrische Ermittlungen des Cl-Gehaltes. Die Verseifung erfolgt durch 5 Minuten langes Erwärmen mit 0,2n-alkoholischer KOH, dann läßt man 30 Minuten stehen, entnimmt 2 ml, verdünnt mit 10 ml Äthanol, setzt 0,3 ml 4n-HNO_3 zu, mißt die optische Dichte (z. B. in einem Colorimeter oder Photometer beliebiger Bauweise), versetzt mit 1 ml 0,1n-$AgNO_3$, schüttelt gut um, mißt die Trübung nach 30 Minuten und vergleicht mit einer Eichkurve.

Eine besonders empfindliche Methode zur Bestimmung des freigesetzten Cl' wird von GORDON (1952) angeführt. Die (nach einem der bisher beschriebenen Verfahren erhaltene) Chloridlösung wird in die äußere Kammer einer Mikrodiffusionszelle nach CONWAY gegeben, wo das Cl' mit stark saurer $KMnO_4$-Lösung reagiert: das gebildete Cl_2 diffundiert in eine in der inneren Kammer befindliche gemessene Menge von Echtgrün-Lösung. Eine dem Cl_2 äquivalente Menge des Farbstoffes wird zerstört, der Rest photometriert. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,1 μg Cl bei Verwendung von Filterphotometern, 0,02 μg Cl bei Spektralphotometern.

Die Abtrennung aller 3 Cl-Atome der aliphatischen $-CCl_3$ Gruppe, des „hydrolysierbaren

Chlors" gelingt z. B. nach WEBER (1951) durch Verseifung mit äthylenglykolischer Kalilauge bei 180 °C. Dieses Verfahren hat jedoch bisher noch keinen Eingang in die DDT-Rückstandsanalyse gefunden.

Sehr häufig wird hingegen die Absprengung aller 5 Cl-Atome angewandt, da sie verhältnismäßig einfach durchzuführen ist und wegen der größeren Menge der anfallenden Cl-Reaktionsprodukte auch eine größere Genauigkeit bietet als die Bestimmung des „labilen Chlors". Allerdings werden unter den Bedingungen der „Gesamtchlor"-Bestimmung auch fast alle übrigen organischen Cl-Verbindungen erfaßt, so daß der Analytiker unbedingt wissen muß, daß sein Untersuchungsmaterial nur DDT enthält.

Die ältesten Verfahren beruhen auf einer trockenen Verbrennung und sind demnach auch meist an das Vorhandensein von Spezialapparaturen gebunden. HUDY und DUNN (1957) lassen den DDT-haltigen Extrakt (in einem Cl-freien organischen Lösungsmittel, z. B. Isopropanol) aus einem Tropftrichter mit der Geschwindigkeit von 1 Tropfen /3 Sec. in einen Verbrennungsofen (900–950 °C) eintropfen. Die Verbrennungsgase werden mit einem Luftstrom, der vorher 2 mit je 100 ml 5%iger Sodalösung beschickte Waschflaschen passiert hat, zuerst durch 25 ml 3%iges Wasserstoffsuperoxyd gedrückt und dann in 25 ml 0,05 n Na_2CO_3-Lösung (im Eisbad) adsorbiert. Die Bestimmung der gebildeten Cl'-Ionen erfolgt dann durch amperometrische Titration mit 0,005 n $AgNO_3$ mit einer rotierenden Platinelektrode, die eine untere Empfindlichkeitsgrenze von 5 µg Cl hat. Ähnliche Verfahren werden von DESHUSSES und DESBAUMES (1950), AGAZZI und Mitarbeitern (1953) und von CARTER (1955) beschrieben. FLECK (1945) und FAHEY (1945) verfahren in der Weise, daß der in Benzol oder Aceton gelöste DDT-Rückstand in einem elektrisch beheizten U-Rohr verflüchtigt, in einer Gasflamme verbrannt, in einer As-haltigen Adsorptionslösung (z. B. : 12 g NaOH, 5 g As_2O_3 gelöst in ca. 1 l Wasser) aufgefangen und elektrometrisch oder nach SERGANT (1958) volumetrisch mit Hg-Cyanat bestimmt wird.

SMITH und STOLEMANN (1945) berichten über das erste nasse Verfahren der Gesamtchlorbestimmung; der Äther- oder Acetonextrakt wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, mit metallischem Natrium versetzt und das Cl' nach VOLHARD titriert. WICHMANN und Mitarbeitern (1946) und nach ihnen FAHEY und RUSK (1951) und NOMNIK (1957) gelang es, durch Verwendung von Isopropanol an Stelle des absoluten Äthanols die Methode genauer und vor allem ungefährlicher zu gestalten. Der Benzolextrakt des Untersuchungsgutes wird durch Eindunsten auf ein Volumen von 50 ml gebracht, mit 25 Stück metallischen Natriums (zu je ca. 0,8 g) und 10 ml Isopropanol versetzt, 45 Minuten am schwachen Sieden gehalten, abgekühlt, vorsichtig 25 ml Wasser (zur Zerstörung des überschüssigen Natriums) zugegeben, der Alkohol und das Benzol durch Destillation entfernt, nochmals 25 ml Wasser und 4 ml Perhydrol zugefügt, 5 Minuten auf der Heizplatte aufgekocht, um das Perhydrol zu zerstören, mit ca. 5 ml verd. HNO_3 angesäuert und das CL' elektrometrisch oder nach FLECK (1948) bzw. CARTER (1949) durch Titration mit $(NH_4)SCN$ bestimmt. Diese Technik wird vom ANALYTICAL METHODS COMITEE (1957) in etwas abgeänderter Form als Standardmethode zur Bestimmung von DDT-Rückständen auf Pflanzenmaterial vorgeschlagen. Hierin wird der Extrakt zur Trockne gebracht, der Rückstand in 4 ml Isopropanol aufgenommen, 0,3 g metallisches Na eingetragen, 1/2 Stunde am Rückfluß gekocht, das überschüssige Na mit 2 ml wässrigem Isopropanol (1 : 1) zerstört, abgekühlt, mit 5 ml Wasser verdünnt, mit verd. HNO_3 schwach angesäuert, auf 25 ml mit Wasser aufgefüllt, mit 10 ml Äther ausgeschüttelt, die wässrige Phase abgetrennt, der Äther mit 10 ml Wasser durchgewaschen, die vereinigten wässrigen Lösungen mit 5 Tropfen Perhydrol (zur Oxydation S-haltiger Verbindungen) behandelt und auf eine etwas umständliche Weise das Cl' bestimmt; jede andere (elektrometrische oder volumetrische) Bestimmungsmethode läßt sich jedoch diesem sehr sauberen Aufschlußverfahren anschließen. PHILLIPS und DE BENEDICTIS (1954) ersetzen das Isopropanol mit gutem Erfolg durch Isobutanol, VASTAGH und Mitarbeiter (1952) tragen das Natrium in die Benzollösung ein, bringen die Lösung zum Sieden, setzen Amylalkohol zu, ziehen das Cl' mit verd. HNO_3 aus und tirieren nach VOLHARD.

Eine relativ einfache Methode benutzt WALKER (1949). Mit DDT behandelte Äpfel werden 5 Minuten mit Toluol geschüttelt, das Toluol mit 50 ml konzentriertem wässrigen Ammoniak und so viel metallischem Natrium versetzt, bis die Ammoniakschicht eine bleibende blaue Farbe angenommen hat. Hierauf läßt man ca. 30 Minuten lang stehen, zerstört das überschüssige Natrium mit Methanol, dampft die Lösung auf der Heizplatte zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 25 ml Wasser und 5 ml HNO_3 auf und bestimmt das Cl' nach VOLHARD.

BECKMANN und Mitarbeiter (1958) ersetzen den Salmiakgeist durch wasserfreies Ammoniak.

LIGGETT (1954) benutzt zur Zerstörung der organischen Substanz Natrium- oder Lithium-Biphenyl mit dem Vorteil einer sehr kurzen Reaktionszeit.

CARTER und HUBANKS (1946) und FAHEY und RUSK (1947) wenden die angeführten alkalischen Verfahren zur Kontrolle des DDT-Abbaues an, indem sie das unveränderte DDT zunächst als labiles Chlor, die Um- und Abbauprodukte inklusive des ursprünglichen Präparates als Gesamtchlor charakterisieren; durch den Zuwachs der Differenz beider Bestimmungsverfahren konnten die Autoren den an der $-CCl_3$-Gruppe erfolgten Abbau des DDT verfolgen. Dehalogenierungen in saurem Medium werden in wenigen Fällen auch beschrieben, wobei allerdings der Reaktionsmechanismus und der Ort des Eingriffs im Molekül nie angeführt wird und die abgesprengten Cl-Mengen wechseln und empirisch ermittelt werden müssen. ROMANO (1950) führt die Reaktion in Gegenwart von Zink und in einer Lösung von 2 g $(NH_4)_2SO_4$ in 10 ml 96%igem Äthanol durch, wobei 2,6 Cl-Atome je DDT-Molekül ionisiert werden. HORNSTEIN (1957) entwickelte ein Serienverfahren auf ähnlicher Basis; der DDT-enthaltende Acetonextrakt wird mit ca. 5 vol.% Essigsäure versetzt und passiert eine Säule mit granuliertem Zink, wobei gleichfalls vorher empirisch zu bestimmende Cl'-Mengen freigesetzt werden; die Säule ist durch mehrmaliges Nachwaschen mit Essigsäure regenerierbar.

Zuletzt sollen noch einige spezielle Verfahren der Bestimmung des freigesetzten Cl angeführt werden. JUDAH (1949) arbeitet mit einer colorimetrischen Methode; in einer für Serienbestimmungen gebauten Apparatur wird das Halogeninsektizid mit nitratfreiem Ag-Dichromat in konzentrierter H_2SO_4 bei 110 °C oxydiert, das gebildete Cl_2 mit einem reinen N_2-Strom über einen (zur Entfernung von eventuell vorhandenem SO_2) Absorber mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ in ein mit wässriger KJ-Lösung gefülltes Auffanggefäß geleitet, wo eine dem Cl_2 äquivalente Menge Jod gebildet wird. Diese Lösung wird in eine Küvette gebracht, mit Stärkelösung versetzt, 10 Minuten bei 25 °C stehen gelassen, die Blaufärbung colorimetrisch bestimmt und mit einer Eichkurve verglichen.

Ein weiterer empfindlicher colorimetrischer Test wird von KUSNETSOW (1951) angeführt. Zu 2 ml einer 0,02%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes entweder von 8-hydroxy-5-(p-sulfophenylazo)-chinolin oder 8-hydroxy-5-(p-nitro-o-sulfophenylazo)-chinolin wird ein Tropfen Eisessig und dann tropfenweise 0,005 m-$Hg(NO_3)_2$ bis zu einer roten Farbentwicklung gegeben. Die neutrale oder schwach essigsaure, das freigesetzte Cl'-enthaltende Untersuchungslösung wird nun mit einigen Tropfen des Reagens' versetzt. 0,2–1,0 μg Cl' ergeben noch eine gelborange Färbung, die am besten gegen die Blindlösung colorimetriert wird.

HELMKAMP und Mitarbeiter (1954) verwenden zur Bestimmung von aus DDT-Rückständen freigesetztem Cl' ein pH-Meter und eine Ag/AgCl-Kalomelelektrode, die mit einer unteren Empfindlichkeitsgrenze von 0,02 μg arbeitet. KOBLITSKY und CHISHOLM (1949) geben zu der Cl'-haltigen Untersuchungslösung einen genau bemessenen Überschuß an $AgNO_3$ zu und titrieren mit KSCN unter Verwendung eines mit einer Hg-Hg-Sulfat-Elektrode ausgestatteten elektrometrischen Titrimeters.

Papierchromatographische Methoden

Wie bereits erwähnt, geben wir den papierchromatographischen Methoden den Vorzug vor allen anderen einfachen Verfahren, weil uns die folgenden Vorteile diese Technik als besonders geeignet erscheinen lassen: 1.) eine Reinigung der Extrakte von Fremdstoffen ist in vielen Fällen nicht nötig, sie müssen nur auf ein geringes Volumen (1–2 ml) konzentriert werden; 2.) die Bestimmung von 2 oder mehr Komponenten aus Mischpräparaten nebeneinander ist meist möglich, die langwierige Auftrennung des Gemisches fällt also fort; 3.) die Wirtschaftlichkeit und Unkompliziertheit. Als Nachteile werden von manchen Autoren 1.) die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Rf-Werte angeführt; wir lassen bei unseren Chromatogrammen stets Standard-Substanzen mitlaufen und haben auf diese Weise keine Schwierigkeit bei der Identifizierung; 2.) die lange Zeit, die eine Probe beansprucht. Dieser Nachteil fällt bei Serienanalysen nicht so sehr ins Gewicht, da man bei geeigneter Zeiteinteilung entweder so verfahren kann, daß das erste Chromatogramm dann fertig ist, wenn die letzte Probe aufgearbeitet ist, wodurch eine kontinuierliche Arbeit möglich ist. Ferner kann man bei geeigneter Wahl des Laufmittels usw. den eigentlichen Chromatographie-Prozeß über Nacht vor sich gehen lassen. Weiterhin sind wir bestrebt, durch Einführung der Rundfilter-Technik die Laufzeiten auf 1½–2 Stunden herabzudrücken; diese Arbeiten befinden sich aber zur Zeit noch in ihrem ersten Entwicklungsstadium. 3.) wird häufig gesagt, die Papierchromatographie sei in bezug auf quantitative Auswertungen zu ungenau und damit überfordert. Das ist ohne Zweifel bis zu einem gewissen Grade richtig; für die Belange der Lebensmittelhygiene reicht es jedoch unseres Erachtens nach völlig aus, wenn man z. B. sagen kann: in dieser Probe sind < 1 p. p. m., ca. 5 p. p. m. oder > 7 p. p. m. DDT usw. enthalten, und das läßt sich mit Hilfe der Papierchromatographie sicher feststellen. Man kann auch durch die Anwendung der üblichen quantitativen Auswertungsverfahren die Genauigkeit wesentlich erhöhen.

Die erste (uns zugängliche) für DDT anwendbare papierchromatographische Methode stammt von WINTERINGHAM und Mitarbeitern (1950). Die Autoren arbeiten mit ^{82}Br markiertem 1.1-Bis-(4-bromphenyl)-2.2.2-trichloräthan unter Benutzung einer 2%igen ätherischen Lösung von Vaseline als stationärer Phase und Äthanol : Wasser : Ammoniak (d = 0,880) = 80 : 15 : 5 als Laufmittel. Die Kennzeichnung der Insektizid-Flecke auf dem Papier erfolgte durch Messung der β-Strahlung mit dem GEIGER-MÜLLER-Zähler. GRUCH (1954) bediente sich (zur Trennung von DDT, HCH und E 605) der gleichen Lösungsmittelsysteme und markierte die einzelnen Insektizide am Papier mit Hilfe eines Biotests mit *Aedes aegypti*.

MOYNIHAN u. O'COLLA (1951) und O'COLLA (1952) gelang der Nachweis und die Trennung einiger Halogeninsektizide (DDT, einiger HCH-Isomere, Chlordan und Toxaphen) durch folgendes Verfahren. Die Präparate werden in einer Lösung von Essigsäureäthylester (oder einem anderen Lösungsmittel) auf WHATMAN Nr. 1-Papier aufgetragen, die Flecke eingetrocknet, die Papierstreifen in Essigsäureanhydrid getaucht (in der Weise, daß das Lösungsmittel die Auftragspunkte gerade eben erreicht), der Überschuß des Essigsäureanhydrids durch Einlegen zwischen zwei Filtrierpapierstreifen entfernt und mit einem Laufmittel, bestehend aus mit Essigsäureanhydrid gesättigtem n-Hexan, absteigend chromatographiert. Verschiedene Petroläther-Fraktionen (Kp 40–60°, 60–80° oder 80–100 °C), gesättigt mit Acetanhydrid, sind gleichfalls als mobile Phasen geeignet. Nach Beendigung der Chromatographie werden die Streifen (gleich nach dem Herausnehmen aus der Kammer) kräftig mit einer Mischung einer gesättigten wässrigen Lösung von reinem $FeSO_4$ mit 4 vol. Teilen Eisessig (durch Zentrifugieren gereinigt) besprüht und in einem Thermostaten bei ca. 100 °C getrocknet. Das Eisensalz bewirkt eine katalytische Dehydrochlorierung der Halogenkohlenwasserstoffe, die gebildete Chlorwasserstoffsäure hydrolysiert einen aliquoten Teil der Cellulose zu reduzierenden Zuckern, welche dann ihrerseits braune Eisenoxyde produzieren. Die Insektizidflecke werden also als braune Stellen sichtbar. Die untere Erfassungsgrenze beträgt ca. 25 μg DDT, HCH, Toxaphen usw.

Die gründlichste Bearbeitung der papierchromatographischen Trennung, des Nachweises und der Bestimmung von Halogeninsektiziden wurde von MITCHELL (1952, 1954 a, b und c, 1955, 1956 a und b und 1957) vorgenommen. Die von ihm verwendeten Imprägnierungs- und Laufmittel sind in Tab. 1, die Detektionsreagenzien in Tab. 2 festgehalten.

Tabelle 1

Von MITCHELL angewandte Lösungsmittelsysteme zur papierchromatographischen Trennung und zum Nachweis von DDT in Gegenwart anderer Pflanzenschutzmittel

Nr.	Stationäre Phase	Mobile Phase	Temp. Bereich	Trennungsbereich
1	Sojaöl : Äther = 1 : 99	Aceton : Wasser = 75 : 25		DDT, HCH, DDD, Methoxychlor
2		Dioxan : Wasser = 75 : 25		
3	Dimethylformamid : Äther = 20 : 80	n – Hexan	< 25° C	DDT, HCH – Isomere
4	Dimethylformamid : Äther = 25 : 75	farbloses Mineralöl (d ≈ 0,775 – 0,825) : Dimethylformamid = 97 : 3	> 25° C	
5	Silikonöl : Äther = 7,5 : 92,5	Aceton : Wasser = 75 : 25		DDT, HCH, Dieldrin, Aldrin
6	Dimethylformamid : Äther = 25 : 75	Petroläther (Kp 30 – 60°)		Isomere des DDT
7	Sojaöl : Äther = 1 : 199	Aceton : Wasser = 70 : 30		Isomere des DDT, DDD, DDE, 4.4'– Dichlorbenzophenon, 2.4'– Dichlorbenzophenon
8		2 – Methoxy-äthanol : Wasser = 70 : 30		
9		Pyridin : Wasser = 55 : 45		
10	Dimethylcyanamid : Äther = 20 : 80	2.2.4 – Trimethylpentan		DDT, DDE, Perthan, Rhothan, Methoxychlor, Lindan, Aldrin, Dieldrin, Isodrin, Toxaphen, Heptachlor, Dipterex, Captan, Tritisan, Phygon, Thiram, 2.4 – D, MCPA, Dalapon
11		farbloses Mineralöl (d = 0,775 – 0,825)		

Tabelle 2

Reagenzien zur Kenntlichmachung der Flecke auf nach MITCHELL'schen Methoden hergestellten Chromatogrammen

Nr. der Lösungsmittelsysteme	Detektionsreagenzien	Empfindlichkeit für DDT
1, 2, 5, 7, 8, 9	1. 0,05n–$AgNO_3$ (wässrig oder äthanolisch); Besprühen auf das trockene Papier 2. ca. 37%iges Formaldehyd; Besprühen auf das trockene Papier 3. 2n–KOH (wässrig oder methanolisch); Besprühen auf das teilweise trockene Papier 4. konz. HNO_3 : 30%iges H_2O_2 = 1 : 1 vol; Besprühen auf das Papier, das vorher 30 – 60 Min. auf 120 – 130° C erhitzt worden war	ca 10 µg
3, 4, 6, 10, 11	1,7 g $AgNO_3$, 50 ml Äthanol, 10 ml 2-Phenoxy-äthanol und ca. 140 ml Wasser; Besprühen auf das lufttrockene Papier; Bestrahlen mit UV-Licht	1 µg

MÜLLER und Mitarbeiter (1957) beschreiben ausführlich die Anwendung der MITCHELL'schen Methode mit Silikonöl-Äther als Imprägnierungsmittel und Aceton-Wasser als mobile Phase zum Nachweis von DDT, HCH, Aldrin und Dieldrin in einigen pflanzlichen Produkten, wobei sie allerdings dem Chromatographierprozeß umfangreiche Reinigungsverfahren voranstellen.

Gleichfalls auf den Arbeiten von MITCHELL basiert das Verfahren von JEDLIČKA und ČERNÁ (1958), wobei aber hier erstmalig mit Erfolg auf eine Vorreinigung der Extrakte verzichtet werden konnte. Die Methode schreibt folgenden Arbeitsverlauf vor:

Das gewaschene und getrocknete Papier wird durch Eintauchen in eine 1%ige ätherische Lösung von Sojaöl imprägniert, worauf die Auftragung der konzentrierten Probelösungen und der Standardvergleichsreagenzien auf der Startlinie (7 cm vom oberen Papierrand) in einem Abstand von 3 cm voneinander erfolgt. Nach gründlicher Trocknung wird das Papier in die chromatographische Kammer gehängt, 30 Minuten mit Acetondampf gesättigt, mit einer Pipette durch eine gut verschließbare Öffnung im Deckel des Gefäßes die mobile Phase (Aceton : Wasser = 3 : 1) in den Trog gefüllt und das Chromatogramm (auf- oder absteigend) entwickelt. Nach Beendigung der Entwicklung bezeichnet man die Lösungsmittelfront, trocknet in einem warmen Luftstrom, besprüht zunächst mit der Lösung 1 (0,05 n $AgNO_3$), trocknet wiederum im Luftstrom, besprüht mit Lösung 2 (ca. 37%iges Formaldehyd), läßt teilweise trocknen, trägt die Lösung 3 (2 n-KOH) auf (das Papier färbt sich schwarz), hängt für 30–60 Minuten in einen auf 120–130 °C eingestellten Thermostaten und besprüht mit Lösung 4 (konz. HNO_3 : 30% H_2O_2 = 1 : 1 vol.) worauf das Papier wieder weiß wird. Sodann wird das Papier dem direkten Tageslicht ausgesetzt oder (evtl. auch bereits im nassen Zustand) mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Insektizide werden als violette Flecke sichtbar. Die Autoren konnten auf diesem Wege DDT- und HCH-Rückstände in Gemüse, Getreide, Baumrinden und Bodenproben bei einer unteren Empfindlichkeitsgrenze von ca. 10 µg nachweisen.

Physikalische Methoden

Einige Autoren beschreiben befriedigende Ergebnisse bei der Anwendung einfacher physikalischer Verfahren. SSIJANOWA (1950) extrahiert DDT-haltiges Material mit absulutem Alkohol in der Siedehitze, filtriert den heißen Extrakt über Aktivkohle, wäscht nochmals mit heißem Alkohol nach, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt in wenig heißem Äther den Rückstand auf, engt auf ein möglichst kleines Volumen (ca. 1 ml) ein, bringt einige Tropfen des warmen Extraktes auf einen Objektträger auf und läßt eindunsten.

Bei der mikroskopischen Betrachtung werden Kristalle in Form von Garben und Quirlen (p. p'- und o. p'-DDT) sichtbar.

CRISTOL und Mitarbeiter (1946) wenden die fraktionierte Kristallisation zur Trennung der DDT-Isomeren (die dann allerdings in größeren Konzentrationen vorliegen müssen) an. Sie extrahieren mit 75%igem Äthanol in der Siedehitze, filtrieren heiß und lassen abkühlen. Es kristallisiert nur das p. p'-DDT aus, das o. p'-Isomere und eventuelle Verunreinigungen verbleiben in der Mutterlauge.

Die erfolgreiche Anwendung der Kontrastfärbung zum DDT-Nachweis auf Spritzbelägen u. ä. beschreibt SCHWERDTNER (1954). Es gelang ihm, „Substanzmengen mit einem Gewicht von etwa $0{,}5 \times 10^{-6}\gamma$ kenntlich zu machen", indem er das Insektizid (z. B. von Glasplatten oder aus Textilgeweben) extrahiert, die Lösung auf einen Objektträger bringt, eindunstet, mit einem Tropfen eines Farbreagens bestehend aus 10 ml 40%igem Formaldehyd, 10 ml Glycerin, 0,5 ml Pyridin und so viel Cellitonechtrot BB, daß eine gesättigte Lösung entsteht, versetzt und einige Minuten einwirken läßt. Hierauf wird der Überschuß des Farbreagens abgesaugt und mit destilliertem Wasser klargespült. Liegt das DDT in kristalliner Form vor, so erfolgt keine Anfärbung. Der Objektträger muß in diesem Falle 20 Sekunden über der Sparflamme eines Bunsenbrenners gelinde erwärmt werden, wobei das DDT in Tropfenform übergeht und eine tiefrote Färbung annimmt. Als Farbreagenzien sind gewisse Anthrachinon-Abkömmlinge geeignet, die eine besondere Affinität zu DDT haben. Das Farbstoffaufnahmevermögen kann durch Zugabe von Substanzen, welche die Rolle eines Weichmachers innehaben (z. B. Pyridin) gesteigert werden.

Ein fluoreszenzmikroskopischer Nachweis von DDT, der durch ein Zusammenschmelzen von 1 Teil des Insektizids 1/100–1/500 Teil der Fluorochrome Acridinorange, Coriphosphin, Auramin oder Rhodamin B und O und der nachfolgenden Betrachtung in der großen Zeiß-Fluoreszenzanlage gelingt, wird von STÜBNER (1952, 1953 und 1954) angeführt. Diese Methode dürfte allerdings hauptsächlich für Grundlagenforschungszwecke geeignet sein, da man, wie der Autor berichtet, den Wirkstoff bereits vor der Strekkung mit Inertstoffen und der Ausbringung mit dem Fluorochrom markieren soll. Eine nachträgliche Anfärbung führt offenbar nicht zum Ziel. Ähnliche Verfahren beschreiben SHARP (1955), STANILAND (1959) und MAUGHAN und DUNN (1959).

MAJUMDER und PINGALE (1955) extrahieren mit Aceton, destillieren das Lösungsmittel ab, unterwerfen den Rückstand einer Mikrosublimation und identifizieren das DDT mikroskopisch. Auf diesem Wege konnten die Autoren noch 1 mg DDT je 1 kg Weizenkörner nachweisen.

Die Anwendung der Messung der Dielektrizitätskonstante mit einem spezial-DK-Meßgerät in Chlorbenzol beschrieben von WOLF (1954), sowie ein polarographisches Verfahren (Messung der Stufenhöhe von vorher nitriertem DDT) von MELTZER (1954) konnten sich, trotz der Sauberkeit der Methoden wegen ihrer geringen Empfindlichkeit bei niedrigen Konzentrationen für Rückstandsbestimmungen nicht durchsetzen.

Bereits 1946 ist von DOWNING und Mitarbeitern die Ultrarot-Spektroskopie in die DDT-Rückstandsanalyse eingeführt worden. Einige Verfahren auf dieser Basis wurden von BOGDARINA und SHOKHOR (1954), HENRY und Mitarbeitern (1954) und AUSTIN und Mitarbeitern (1957) entwickelt. BÄR (1957) erwähnt eine Dissertation von PAULIG (1956) über UR- und UV-Methoden in der DDT-Rückstandsanalyse. Leider war es uns bisher noch nicht möglich, diese Verfahren in unser Arbeitsprogramm mit einzubeziehen.

Von vielen Fachkollegen werden der Gaschromatographie die größten Chancen in der Rückstandsanalyse ganz allgemein eingeräumt. Diese Methode bietet offenbar alle bereits bei der Papierchromatographie erwähnten Vorteile in reproduzierbarer Exaktheit. Die Reinigung der Extrakte fällt weg, die qualitative Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgt praktisch in einem Arbeitsgang, der zudem noch innerhalb sehr kurzer Zeit durchführbar ist. COULSON und Mitarbeiter (1959) geben in einem vorläufigen Arbeitsbericht bereits ein Verfahren an, in dem das DDT (evtl. im Gemisch mit anderen Halogenkohlenwasserstoffen, Phosphorsäureestern u.a.) an einer Säule aus „JOHNS-MANVILLE-Chromosorb" (nicht bezeichneter Zusammensetzung) zu 25 Gewichts-% überzogen mit „Dow-Corning Hochvakuum Silikon-Harz" adsorbiert und mit Helium bei 240 °C eluiert wird. Die Identifizierung der einzelnen Präparate erfolgt durch das Retentions-Volumen, d. i. die Gasmenge, die zur Elution der Präparate bei der erwähnten Temepratur erforderlich ist. Die quantitative Ermittlung wird durch einen Detektor in einer WHEATSTONE-Brücken-Schaltung angezeigt. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt vorläufig noch bei ca. 100 µg, die Autoren wollen jedoch in einer zu erwartenden Veröffentlichung über eine Empfindlichkeits-Steigerung berichten.

Enzymatische Methoden

KELLER (1952) vervollkommnete ein von TORDA und WOLF (1949) entwickeltes Verfahren zur DDT-Rückstandsbestimmung, das auf der hemmenden Wirkung des Insektizids gegenüber Carboanhydrase beruht. Die wässrige Fermentlösung wird hierbei mindestens 30 Minuten bei 37 °C mit der zu untersuchenden, DDT-haltigen Substanz inkubiert und mit einer „Leerferment"-Reaktion (mit DDT-freiem Kontrollgut) verglichen. Der gleiche Autor erwähnt Versuche von VINCENT und TRUHAUT (1947) über eventuelle Wirkungen von DDT auf Serumcholinesterase und von HOFFMANN und LENDLE (1948) über Einflüsse des Insektizids auf die Acetylcholinesterase, Blutkatalase und die fermentative Reduktion von o-Dinitrobenzol zu Phenylhydroxylamin; diese Versuche verliefen jedoch negativ.

Reinigung von Glasgefäßen von DDT-Spuren

Häufig werden vor allem DDT-Rückstandsanalysen durch an den Glasgefäßen anhaftende Spuren des Präparates verfälscht. Die laborübliche Reinigung mit heißem Wasser, Bürste und alkalischen Reinigungsmitteln entfernt zwar die größten Mengen, für empfindliche Meßverfahren ist eine Nachreinigung jedoch sehr zu empfehlen. FISCHER und SCHMIDT (1950) empfehlen eine 10 Minuten lange Behandlung mit warmer 10%iger alkoholischer Lauge. Das Spülmittel

kann wiederholt benutzt werden. Mehrfache (am besten 5fache) Spülung mit zimmerwarmem Aceton führt in kurzer Zeit zur restlosen Entfernung der Verunreinigungen.

Diskussion

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methoden sind entweder durch eigene Versuche oder, wenn dies nicht möglich war, durch eine Auswertung der Literatur als für die DDT-Rückstandsanalyse interessant befunden worden. Diese Zusammenfassung kann jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Weitere chemische Methoden sind in den Arbeiten von GINSBURG (1946), CARTER (1947 und 1953), FLECK (1947), NELSON (1949), SCHMIDT (1950), MELLINI (1950), KRAUZE und RZYMOWSKA (1950), DAVIAUD (1952), MATCHETT und LOESECKE (1953), JOHN (1953 und 1955), GIACOBINI (1955), WESTLAKE (1957), WINCHESTER (1958) u. a., sowie in den zusammenfassenden Werken von GUNTHER und BLINN (1955), HORWITZ (1955), POPOV (1956), METCALF (1957), ZBÍROVSKÝ und MYŠKA (1957), MARTIN (1957), SOUCI und MERGENTHALER (1958) u. a. beschrieben bzw. erwähnt.

Zuletzt sollen noch die zahlreichen Methoden des Biotests eine Erwähnung finden, die hier nicht beschrieben wurden, weil sie nicht in unser Arbeitsgebiet fallen. Die diesbezügliche Literatur steht dem chemischen Schrifttum kaum nach. Von den meisten Autoren, die sich diesen Methoden zuwenden, wird die unzweifelhaft hohe Empfindlichkeit der biologischen Verfahren hervorgehoben, die den chemischen unter vergleichbaren Bedingungen als überlegen bezeichnet wird. Als unbefriedigend können hingegen die Bestrebungen einer qualitativen Analyse mit Hilfe biologischer Methoden bezeichnet werden. Ein biologischer Test, der innerhalb kürzester Zeit und mit geringem Aufwand (der diesen Methoden durchaus eigen ist) auf unverarbeitetem oder nur wenig vorbereitetem (zerkleinertem oder homogenisiertem) Material die Anwesenheit von Pflanzenschutzmitteln feststellen kann, muß als eine sehr erwünschte Vorprobe angesehen werden, die dem Chemiker die Arbeit sehr erleichtert.

Abschließend muß gesagt werden, daß in der heute mehr denn je aktuellen Analytik der Rückstände von Pflanzenschutzmitteln das älteste, toxikologisch wichtige, organisch-synthetische Insektizid DDT noch keineswegs an Aktualität verloren hat. Es wird erforderlich sein, für jeden der sehr vielseitigen Ansprüche eine oder mehrere gangbare Methoden festzustellen. Ein kleiner Beitrag zur Erleichterung dieser Aufgabe sollte diese Arbeit sein.

Zusammenfassung

Aus dem umfangreichen Schrifttum über chemische DDT-Rückstandsbestimmungen werden einige, für jede Verfahrenstechnik repräsentative Methoden ausgewählt, in ihren Grundzügen beschrieben und ihr Chemismus – soweit bekannt – skizziert. Je nach ihrer Bedeutung werden mehr oder weniger ausführlich die Methoden der Chlorbestimmung (labiles, aliphatisch gebundenes und Gesamt-Cl), Colorimetrie, Papierchromatographie, Mikrosublimation, Mikroskopie, Fluoreszenz-Optik, UV- oder UR-Spektrophotometrie, DK-Messung, Polarographie, Gaschromatographie und der Fermentbeeinflussung beschrieben und für die „klassischen" Verfahren Arbeitsvorschriften angeführt. Die Papierchromatographie wird besonders hervorgehoben, da sie einfach und wirtschaftlich arbeitet, die umständliche Reinigung der Extrakte häufig umgehen kann und bei der Bestimmung von mehreren nebeneinander befindlichen Präparaten (Mischpräparate, Stoffwechselzwischenprodukte) die aufwendige und zeitraubende Trennung der einzelnen Komponenten überflüssig macht. Besondere Erwähnung finden auch einige einfache qulitative bzw. semiquantitative spot tests.

Резюме

Дан обзор самых важных химических (определений хлора), физико-химических (колориметрических, ультрафиолетовых и ультракрасных-спектрофотометрических, флуоресцентно-оптических, бумаго- и газо-хроматографических), физических (микроскопических, полярографических, ДК-измерительных) и энзиматических методов определения осадка ДДТ. В частности указывается на хроматографию на бумаге и качественные или полуколичественные spot tests.

Summary

In a synoptical paper the following most important methods are described, the chemical (estimation of chlorine), physical-chemical (colorimetric, UV- and UR-spectrophotometric, fluorescence-optical, paper-and gas-chromatographic), physical (microscopic, polarographic, DK-measuring), and enzymatic methods of the DDT-residue estimation. The paperchromatography and qualitative resp. semiquantitative spot tests are mentioned especially.

Literaturverzeichnis

ADAM, F. und A. ZUST: Die Bestimmung des „Geigy 33" in Mahlprodukten und das Verhalten des Insektizids im Mahlprozeß. Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. (Bern) 1947, *83*, 371–375 – Ref.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1951, *92*, 142

AGAZZI, E. J., E. D. PETERS u. F. R. BROOKS: Combustion techniques for the determination of residues of highly chlorinated pesticides. Anal. Chem. (Washington) 1953, *25*, 237–240 – Ref.: Chem. Zbl. 1956, *127*, 4835

ALESSANDRINI, M. E.: Eine Schnellmethode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen DDT auf besprühten Oberflächen. (a) (Orig. italien.) Rend. Ist. super Sanitá (Roma) 1948, *11*, 518–530

ALESSANDRINI, M. E.: Eine Schnellmethode zum Nachweis und zur Bestimmung von DDT auf besprühten Oberflächen. (b) (Orig. italien., nur als Ref. vorliegend) Anal. chim. applicata 1948, *38*, 414–22 – Ref.: Chem. Abstr. 1949, *43*, 4416

ALESSANDRINI, M. E.: DDT-Rückstände. Eine schnelle Methode zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner DDT-Mengen an besprühten Oberflächen. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) Bull. World Health Org. 1950, *2*, 629–636 – Ref.: Chem. Abstr. 1952, *46*, 6312-6313

ALESSANDRINI, M. E. u. V. ARMORMIMO: Riccera del DDT nelle farine. (a) Ann. Chim. 1951, *41*, 569–572 – Ref.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1952, *94*, 429

ALESSANDRINI, M. E. u. V. ARMORMIMO: Riccera del DDT nelle farine. (b) Rend. Ist. super Sanità (Roma) 1951, *14*, 619–623 – Ref.: Z. anal. Chemie 1952, *136*, 68

ALESSANDRINI, M. E.: New method of obtaining samples of DDT and other insecticides from surfaces treated with them. (Orig. span., nur als Ref. vorliegend) Monitfarm. y terap. (Madrid) 1957, *63*, 265–267 – Ref.: Chem. Abstr. 1957, *51*, 170–174

AMELL, A. R. u. R. J. HJELT: Chromatographic separation of dichlorodiphenyltrichloroethane and dichlorodiphenyldichloroethylene mixtures. J. agr. Food Chem. (Washington) 1955, *3*, 53 – Ref.: Chem. Abstr. 1955, *49*, 4223

AMSDEN, R. C. u. D. J. WALBRIDGE: Simplified methods for estimating DDT-residues. J. agr. Food Chem. (Washington) 1954, *2*, 1323–1324 – Ref.: Chem. Abstr. 1955, *49*, 3461

– Ed.: ANALYTICAL METHODs COMITEE: Erfassung kleinster Mengen von Chlor aus Rückständen von Pflanzenschutzmitteln (DDT u. BHC). Analyst (London) 1957, *82*, 378–382 – Ref.: Z. anal. Chemie 1958, *161*, 75–76

AUSTIN, H. C., F. L. BONNER u. E. A. EPPS: Bestimmung von DDT und Lindan in Baumwollbestäubungsmitteln. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1957, *40*, 286–293 – Ref.: Z. anal. Chemie 1958, *160*, 77–78

BAIER, W. E., E. J. EDMONDS, C. W. WILSON, M. J. ELLIOT u. F. A. GUNTHER: (Science (Lancaster) 1946, *104*, *376)* zitiert bei GUNTHER, F. A. 1950

BAILES, E. L. u. M. G. PAYNE: Colorimetric methods for determination of DDT. Ind. Engng. Chem.: Anal. Ed. (Washington) 1945, *17*, 438–440

BAKER, E. A. u. E. J. SKERRETT: Die Bestimmung von in Spritzmitteln gemeinsam vorkommendem DDT und Chlorbenzilat. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) Analyst 1958, *83*, 447–450 – Ref.: Chem. Zbl. 1959, *130*, 5939

BAR, F.: Schädlingsbekämpfungsmittel, ihre Einwirkung auf Lebensmittel und ihr Nachweis. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1957, *105*, 104–121

BARLOW, F.: A method for removing insecticide residues of wettable powders from sprayed surfaces. Bull. World Health Org. 1955, *12*, 359–364 – Ref.: Chem. Zbl. 1955, *126*, 11081 – Chem. Abstr. 1955, *49*, 16317

BECKMANN, H. F., E. R. ILBERT, B. B. ADAMS u. D. D. SKOOLIN: Determination of total chlorine in pesticides by reduction with a liquid anhydrous ammonia-sodium mixture. J. agr. Food Chem. 1958, *6*, 104–105 – Ref.: Chem. Abstr. 1958, *52*, 7607

BOGDARINA, A. A. u. J. N. SHOKOR: Bestimmung von DDT- und HCH-Rückständen durch Ultraviolett-Absorptions-Spektroskopie. (Orig. russ., nur als Ref. vorliegend) Trudy vsesowjetskij inst. zashchity rastenii 1954. Nr. 5 171–181 – Ref.: Referatnij Zhur. Chim. 1955. Nr. 9741 – Chem. Abstr. 1957, *51*, 2223

BRADBURY, F. R., D. J. HIGGONS u. J. P. STONEMAN: Colorimetric methods for the estimation of 2.2-Bis-(p-chlorophenyl)-1.1.1-trichloroethane (DDT). J. soc. chem. Ind. (London) 1947, *66*, 65–68 – Ref.: Analyst (London) 1949, *74*, 369–370

BRÖKER, W.: Prüfung der Beständigkeit von Dichlordiphenyltrichloräthan und Hexachlorcyclohexan mit einer chemisch-analytischen Methode. Anz. Schädlingskde. 1947, 66. – Ref.: Analyst (London) 1949, *74*, 369–370

CARTER, R. H. u. P. E. HUBANKS: Determination of DDT deposits on fruits, vegetables, and vegetation. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1946, *29*, 112–114 – Ref. Analyst (London) 1947, *72*, 401–402

CARTER, R. H.: Report on methods for the determination of DDT in insecticide residues and animal products. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1947, *30*, 456–463

CARTER, R. H.: Report on DDT as spray residue in food. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1949, *32*, 353–359

CARTER, R. H.: Report on determination of DDT in plant and animal material. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1950, *33*, 130–132

CARTER, R. H.: Report on the determination of DDT as spray residue on foods. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1953, *36*, 587–589

CARTER, R. H.: Status of analytical methods with respect to the determination of minimal quantities of insecticides. J. econ. Ent. (Menasha) 1955, *48*, 424–428 – Ref.: Chem. Zbl. 1956, *127*, 10322

CHAIKIN, S. W.: Colorimetric determination of p. p'-DDT in technical DDT. Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. (Washington) 1948, *18*, 272–273

CLABORN, H. V.: The determination of DDT in the presence of DDD. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1946, *29*, 330–331

COULSON, D. M., L. A. CAVANAGH u. J. STUART: Gaschromatography of pesticides. J. agric. Food Chem. (Washington) 1959, *7*, 250–151 – Ref.: Landwirtsch. Zbl. Abt. II 1960, *5*, im Druck

DAVIAUD, R.: Untersuchungen der Bestimmungsmethoden von DDT. (Orig. franz., nur als Ref. vorliegend) Ann. inst. nat. rech. agron. Ser. C3 1952, 511–525 – Ref.: Chem. Zbl. 1954, *125*, 9375

DESHUSSES, J. u. P. DESBAUMES: Bestimmung halogenierter Kohlenwasserstoffe in coffeinfreiem Kaffe. (Orig. franz., nur als Ref. vorliegend) Mitt. Geb. Lebensmittelunters. u. Hyg. (Bern) 1950, *41*, 381–384 – Ref.: Chem. Zbl. 1953, *124*, 6382

DOWNING, G. u. L. B. NORTON: Modification of the SCHECHTER-method of estimating DDT-residues. Anal. Chem. (Washington) 1951, *23*, 1870–1871 – Ref.: Chem. Abstr. 1952, *46*, 2961 – Chem. Zbl. 1953, *124*. 8967

DOWNING, J. R., W. V. FREED, J. F. WALKER und G. D. PATTERSON: Applications of infrared spectroscopy to DDT. Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. (Washington) 1948, *18*, 461–467

FAHEY, J. E.: Estimation of undecomposed DDT in spray deposits on apples from total organic chlorine content. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1945, *28*, 152–158

FAHEY, J. E. u. W. E. RUSK: Ratio of labile chlorine to total chlorine in DDT spray-residue deposits in southern India apple orchards. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1947, *30*, 349–354

FAHEY, J. E. u. W. E. RUSK: Determination of DDT-residues on corn. Anal. Chem. (Washington) 1951, *23*, 1826–1829 – Ref.: Chem. Abstr. 1957, *46*, 3699 – Z. anal. Chemie 1952, *136*, 456–457 – Chem. Zbl. 1953, *124*, 8967 – Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. 1953, *97*, 235–236

FISCHER, W. u. G. SCHMIDT: Zur Frage der Entferung von DDT-Spuren auf Glasgefäßen. Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzdienst., (Braunschweig) 1950, *2*, 107–108 – Ref.: Chem. Zbl. 1951, *122*, I 1217

FLECK, E. E.: Report on methods for analysis of DDT. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1945, *28*, 585–589

FLECK, E. E.: Report on methods for analysis of DDT. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1947, *30*, 319–325

FLECK, E. E.: Report on DDT. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1948, *31*, 368–372

FLOTOW, : Gesundheitsgefährdung beim Menschen durch Kontaktinsektizide. Vortrag, am 30. 11. 1951 vor F. A. Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung in Dresden. Ref.: Chem. Tech. (Berlin) 1952, *4*, 122

FOMITSCHEWA, N. J.: Bestimmung kleiner Mengen von DDT auf mit Ölfarben gestrichenen und lackierten Oberflächen. (Orig russ., nur als Ref. vorliegend) Hyg. und Sanitätswesen 1952. Nr. 12, 51-52 – Ref.: Chem. Abstr. 1953, *47*, 4627 – Z. anal. Chemie 1954, *141*, 383 – Chem. Zbl. 1954, *128*, 6072

FORREST, J., O. STEPHENSON u. W. A. WATERS: Chemical investigations of the insecticide DDT and its analogues. I. Reactions of DDT and associated compounds. J. chem. Soc. (London) 1946, 333–339 – Ref.: Analyst (London) 1947, *72*, 218–219

GANDOLFO, N.: Estrazione e determinazione del DDT negli organi animali. Rend. Ist. super Sanità (Roma) 1951, *14*, 65–69 – Ref.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1952, *94*, 76 – Z. anal. Chemie 1952, *137*, 75 – Chem. Abstr. 1953, *47*, 8807

GARBE, L. u. O. KRIPPNER: Nachweis von Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT). Chem. Techn. (Berlin) 1955, *7*, 424 – Ref.: Chem. Abstr. 1956, *50*, 5230 – Chem. Zbl. 1957, *128*, 11416

GIACOBINI, C.: Insecticidi moderni. Chimica (Milano) NS 1955, *11*, *(31)* 194–196 – Ref.: Chem. Zbl. 1956, *127*, 1426

GINSBURG, J. M.: Chemical analysis of DDT J. econ. Ent. (Menasha) 1946, *39*, 174–177

GORDON, H. T.: Estimation of chlorine in insecticides. Anal. Chem. (Washington) 1952, *24*, 857 – Ref.: Chem. Abstr. 1952, *46*, 8317–8318 – Z. anal Chemie 1953, *138*, 457

GRUCH, W.: Über papierchromatographische Trennung von Kontaktinsektiziden (DDT, E 605, Hexachlorcyclohexan) Naturwissenschaften 1954, *41*, 39–40 – Ref.: Chem. Zbl. 1954, *128*, 10569 – Z. anal. Chemie 1955, *144*, 74–75 – Chem. Abstr. 1954, *48*, 10988

GUNTHER, F. A.: Quantitative estimation of DDT and of DDT-spray on dust and deposits. Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. (Washington) 1945, *17*, 149– 150

GUNTHER, F. A. u. M. E. MILLER: Mass estimation of DDT surface and penetration residues. Advanc. Chem. Ser. Nr. 1, 1950, 88–92 – Ref.: Abstr. 1950, *44*, 7007

GUNTHER, F. A. u. R. C. BLINN: Analysis of insecticides and acaricides. New. York, London 1955

HARRIS, T. H.: Partition chromatography in analysis of insecticide formulations. Advanc. Chem. Ser. Nr. 1, 1950, 266–273 – Ref.: Chem. Abstr. 1950, *44*, 7012–7013 – Chem. Zbl. 1956, *127*, 11051

HEINISCH, E.: Chemische Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen auf oder in pflanzlichem Material. I. Extraktion und Reinigung der Extrakte. Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzdienst. NF (Berlin) 1959, *13*, 161–165

HELMKAMP, G. K., F. A. GUNTHER, J. P. WOLF, u. J. E. LEONHARD: Direct potentiometric method for chloride ion applied to residues of chlorinated insecticides. J. agr. Food Chem. 1954, *2*, 836–839 – Ref.: Chem. Abstr. 1954, *48*, 14093

HENRY, L., A. COLAS u. J. PRAT: Bestimmung des p.p'-Isomeren des DDT mittels Infrarotspektroskopie. (Orig. franz.) Chim. et Ind. (Paris) 1954, *71*, 919-923

HOFFMANN, J. u. L. LENDLE: (Arch. exper. Path. u. Pharmakol. 1948, *205*, 223) zitiert bei: KELLER, H. 1952

HORNSTEIN, I.: Use of granulated zinc columns for the determining of chlorinated organic pesticides. J. agr. Food Chem. (Washington) 1957, *5*, 37–39 – Ref.: Chem. Abstr. 1957, *51*, 15875

HORWITZ, W.: Official methods of analysis of the association of official agricultural chemists. 8. Aufl. 1955 (Washington) – Bespr.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1956, *104*, 48

ILLING, E. T. u. W. H. STEPHENSON: Colorimerttric methods for the detection and determination of DDT. Analyst. (London) 1946, *71*, 310–314

JACOBS, H. u. OEY YAUW HONG: Bestimmung von DDT. (Orig. holländ., nur als Ref. vorliegend) Chem. Weekbl. 1950, *46*, 501–504 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 803 – Chem. Zbl. 1953, *124*, 8188

JEDLICKA, V. u. V. ČERNA: Die Untersuchungsmethode der Residualspuren von DDT und HCH in biologischem Material mit Hilfe der Papierchromatographie. J. Hyg. Epidem. Microbiol. (Praha) 1957, *1*, 487–503 – Ref.: Ber. wiss. Biol. 1958, *127*, 807–808

JOHN, J. L. St.: Pesticides. Anal. Chem. (Washington) 1953, *25*, 42–47 – Ref.: Chem. Zbl. 1953, *124*, 7905

JOHN, J. L. St.: Pesticides. Anal. Chem.(Washington) 1955, *27*, 654-660 - Ref.: Chem. Zbl. 1955, *126*, 8197

JOHNSON, D. P.: Qualitative tests for rapid identification of chlorinated hydrocarbons in insecticide formulations. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1956, *39*, 490–497 – Ref.: Z. anal. Chemie 1957, *155*, 149-150 – Chem. Abstr. 1957, *51*, 2223

JUDAH, J. D.: Verfahren zur Mikro- und Ultramikrobestimmung von Chlor in Rückständen von DDT und DDA. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) Biochem. J. (London) 1949, *45*, 60 – Ref.: Z. anal. Chemie 1951, *133*, 301–303

KELLER, H.: Die Bestimmung kleinster Mengen DDT auf enzymatischem Wege. Naturwissenschaften 1952, *39*, 109 – Ref.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1953, *96*, 159 – Chem. Abstr. 1953, *47*, 1322

KEMP, H. u. H. ALMEIDA DE AGUIAR: Bestimmung kleiner Mengen DDT nach einer Trübungsmessungs-Methode. (Orig. portug., nur als Ref. vorliegend) Rev. brasil. malariol. 1950, *2*, 318–325 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 8187

KNOTZ, F.: Eine einfache Methode zur Identifizierung und schätzungsweisen Erfassung von DDT-Spuren. Scientia pharm. (Wien) 1951, *19*, 87-90 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 10469 – Chem. Zbl. 1952, *123*, 7245

KOBLITSKY, L. u. R. D. CHISHOLM: Determination of DDT in soils. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1949, *32*, 781–786

KORSCHAK, V. V. u. N. N. LEBEDEW: Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTS'schen Reaktion. VIII. Struktur von Komplexverbindungen von Aluminiumhalogeniden mit Alkylhalogeniden. (Org. russ., nur als Ref. vorliegend) Zhur. Obschei. Khim. 1948, *18*, 1766–1767 – Ref.: Chem Abstr. 1949, *43*, 2930

KRAUZE, ST. und C. J. RZYMOWSKA: DDT II. Qualitative und quantitative Analysenmethoden. (Orig. poln., nur als Ref. vorliegend) Roczniki panstwowego zakladu Hig. 1950, *1*, 439–486 – Ref.: Chem. Abstr. 1952, *46*, 1700

KUNZE, F. M. u. E. P. LAUG: Report on Methoxychlor, the separation of DDT and Methoxychlor and the analytical determination of each component. J. Assoc. off. agr. Chemists, (Washington) 1951, *34*, 537–539 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 10468 – Chem. Zbl. 1954, *128*, 7501

KUSNETSOV, V. J.: Farbreaktionen von Chlorid-, Bromid- und Jodid-Ionen. (Orig. russ., nur als Ref. vorliegend) Doklady akad. nauk S.S.S.R. 1951, *77*, 281–284 – Ref.: Chem. Abstr. 1952, *46*, 2962

LEBEDEW, N. N.: Mechanismus der katalytischen Wirkung von Aluminiumchlorid (der FRIEDEL-CRAFT'schen Reaktion) I. (Orig. russ., nur als Ref. vorliegend) Zhur. Fiz. Khim. 1948, *22*, 1505–1510 – Ref.: Chem. Abstr. 1949, *43*, 2851

LIGGET, L. M.: Determination of organic halogen with sodium biphenyl reagent. Anal. Chem. (Washington) 1954, *26*, 748–750

MAJUMDER, S. K. u. S. V. PINGALE: Detecting the presence of residues of chlorinated pesticides. Indian. J. Ent. (New Delhi) 1954, *16*, 1–2 – Ref.: Chem. Abstr. 1956, *50*, 5970

MAJUMDER, S. K. u. S. V. PINGALE: Nachweis chlorierter Insektizide in Rückständen von Lebensmitteln. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) Bull. centr. Food technol. Res. Inst. (Mysore) 1955, *4*, 135–136 – Ref.: Chem. Abstr. 1955, *49*, 16247 – Chem. Zbl. 1957, *128*, 10317

MANUELI, H.: Bestimmung von DDT an besprühten Oberflächen. (Orig. italien., nur als Ref. vorliegend) Atti. Ist. vento sci., Classe Sci. mat. e nat. 1950, *108*, 1–8 – Ref.: Chem. Abstr. 1952, *46*, 10519

MARTIN, H.: Guide to the chemicals used in crop protection. Canad. Dep. Agric., (Selbstverlag) 1957, 3. Aufl. 83–85

MARTIN, J. T. u. R. F. BATT: Spray application problems. VII. The determination of DDT in plant materials. Annu. Rep. agric. hortic. Res. Stat., Long Ashton (Bristol) 1953, 121–128 – Ref.: Chem. Abstr. 1955, *49*, 4924 – Chem. Zbl. 1956, *127*, 8469

MARTIN, J. T. u. R. F. BATT: Spray application problems. XXIII. Determination of deposits of DDT, γ-BHC and chlorbenside. Annu. Rep. agric. hortic. Res. Stat., Long Ashton (Bristol) 1955. 106–110 – Ref.: Chem. Abstr. 1957, *51*, 1522 – Chem. Zbl. 1959, *130*, 4946

MARTIN, J. T. u. R. F. BATT: Die Bestimmung von DDT in Pflanzenmaterial und im Erdboden. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) Analyst (London) 1958, *83*, 340–344 – Ref.: Chem. Zbl. 1959, *130*, 6270 – Z. anal. Chemie 1959, *169*, 294

MATCHETT, R. J. u. H. V. von LOESECKE: Food. Anal. Chem. (Washington) 1953, *25*, 24–30 – Ref.: Chem. Zbl. 1956, *127*, 8234

MAUGHAM, G. L. u. J. S. DUNN: The use of fluorescent tracers for identifying individual seeds. J. agric. Res., (Washington) 1959, *4*, 181–185

MAZZARI, H.: Bestimmung kleiner Mengen von DDT an besprühten Oberflächen durch Trübungsmessungen. (Orig. span., nur als Ref. vorliegend) Rev. sanidad y asistencia social (Venezuela) 1952, *17*, 211–213 – Ref.: Chem. Abstr. 1954, *48*, 6317

MELLINI, F.: Determinazione del DDT. Chimica (Milano) 1950, *5*, 335–337 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 2619 – Chem. Zbl. 1955, *126*, 11668

MELTZER, H.: Eine polarographische Methode zur quantitativen Bestimmung von DDT. Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzdienst (Berlin) NF 1954, *8*, 86–89 – Ref.: Z. anal. Chemie 1955, *145*, 153

METCALF, R. L.: Advances in pest control research. Bd. 1 New York – London 1957 – Bespr.: Ber. wiss. Biol. 1959, *130*, 97

MITCHELL, L. C.: A new indicator for the detection of chlorinated organic pesticides on the paper chromatogram. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1952, *35*, 928 – Ref.: Chem. Abstr. 1953, *47*, 5063

MITCHELL, L. C.: Separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. V. DDT (ortho, para' and para, para' isomers), Rothane and Methoxychlor. (a) J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1954, *37*, 530– 533 – Ref.: Z. anal. Chemie 1955, *145*, 152–153 – Chem. Abstr., 1955, *49*, 559

MITCHELL, L. C.: Separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. VI. Technical BHC, Lindane, technical DDT, and Rothane (DDD). (b) J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1954, *37*, 996–1001 – Ref.: Z. anal. Chemie 1955, *147*, 385 – Chem. Abstr. 1955, *49*, 2665

MITCHELL, L. C.: The utility of silvernitrate as a chromagenic agent to locate anions on paper chromatograms. (d) J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1954, *37*, 1021–1022 – Ref.: Chem. Abstr. 1955, *49*, 2248

MITCHELL, L. C.: Note on the detection of chlorinated organic pesticides in the paper chromatography. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1955, *39*, 891–892 – Ref.: Z. anal. Chemie 1957, *157*, 68 – Chem. Zbl. 1957, *128*, 5101

MITCHELL, L. C.: Separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. VIII. Technical DDT, p,p'-DDT, DDA, DDD, DDE, 4,4'-Dichlorobenzophenone and 2,4'-Dichlorobenzophenone. (a) J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1956, *39*, 980–985 – Ref.: Z. anal. Chemie 1958, *159*, 76

MITCHELL, L. C.: Separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. IX. Aldrin, DDE, Dieldrin, DDT, Lindane, Methoxychlor, Perthane, and Rothane (DD). (b) J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1956, *39*, 985–990 – Ref.: Z. anal. Chemie 1958, *159*, 76–77

MITCHELL, L. C.: Separation and identification of chlorinated organic pestecides by paper chromatography. X. The sensitivity of the chromogenic agent for the detection of pesticides in the chromatogram. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1957, *40*, 294–302 – Ref.: Z. anal. Chemie 1958, *160*, 77

MOYNIHAN, P. u. P. O'COLLA: The application of paper chromatography to the analysis of chlorinated organic insecticides. Chem. a. Ind. (London) 1951, 407 – Ref.: Chem. Zbl. 1954, *126*, 3546 – Z. anal. Chemie 1953, *140*, 58

MÜLLER, P.: DDT. Bd. 1, 1955 Basel und Stuttgart

MÜLLER, R., G. ERNST u. H. SCHOCH: Der Nachweis von Insektizidrückständen auf Pflanzenmaterial (Gemüse und Früchte) und die Trennung einzelner Schädlingsbekämpfungsmittel mit Hilfe der Papierchromatographie. Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. Hyg. (Bern) 1957, *48*, 152–197 – Ref.: Z. anal. Chemie 1958, *162*, 532 – Landwirtsch. Zbl. Abt. II, 1958, *3*, 2423 – Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1958, *107*, 532 – Chem. Zbl. 1959, *130*, 6328

NELSON, R. H.: Laboratory methods for evaluating DDT-residues. J. econ. Ent. (Menasha) 1949, *42*, 151

NOMNIK, H.: Die Bestimmung kleiner Mengen organischen Gesamtchlors in Lösungsmittelextrakten pflanzlichen Materials. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) Analyst (London) 1957, *82*, 378–382 – Ref.: Chem. Zbl. 1958, *129*, 7855

O'COLLA, P.: The analysis of chlorinated organic insecticides by partition chromatography on paper and on cellulose columns. J. Sci. Food Agric. (London) 1952, *3*, 130–135 – Ref.: Chem. Abstr. 1952, *46*, 8802 – Chem. Zbl. 1953, *124*, 2826

PAULIG, G.: Über Schnellmethoden zur Bestimmung von DDT und Gammexan in Getreide und Mehl. Dissert. Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg

PEON, C.: Chromatographische Analyse des γ-Isomeren von Hexachlorcyclohexan und seine Bestimmung in technischen Gemischen mit DDT. (Orig. span., nur als Ref. vorliegend) Quim. e Ind. (Bilbao) 1955, *2*, 281–283 – Ref.: Chem. Abstr. 1956, *50*, 9677

PETROSINI, G.: Die Bestimmung von DDT in Olivenöl. (Orig. italien., nur als Ref. vorliegend) Rend. accad. sci. fisiche mat. (Napoli) 1951, *18, (90)* 186–191 – Ref.: Chem Abstr. 1953, *47*, 4007 – Chem. Zbl. 1955, *126*, 3468

PHILLIPS, W. F. u. M. E. DE BENEDICTIS: Eine Methode zur Mikrobestimmung von Chlor in organischen Insektiziden durch Reduktion mit Natrium. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) J. Agric. Food Chem. (Washington) 1954, *2*, 1226–1228 – Ref.: Chem. Zbl. 1956, *127*, 10795

PONTORIERO, P. L. u. J. M. GINSBURG: An obrigated procedure in the SCHECHTER-method for analysing DDT-residues. J. econ. Ent. (Menasha) 1953, *46*, 903–905

POPOV, P. V.: Handbuch der chemischen Schädlingsbekämpfungsmittel (russ.) Moskau 1956

PRICKETT, C. S., F. M. KUNZE u. E. P. LAUG: Modification of the SCHECHTER-method for the determination of Methoxychlor or DDT in biological materials. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1955, *33*, 880–886

QUINTANA Y MARI, A. u. A. M. CID CAPELLA: Eine neue colorimetrische Reaktion für das p,p'-DDT. (Orig. span., nur als Ref. vorliegend) Inst. nacl. invest. agron. (Cuaderno) 1946, *81*, 229–251 – Ref.: Chem. Abstr. 1950, *44*, 263

RAFFAELI, D.: DDT-Bestimmung an besprühten Oberflächen. (Orig. italien., nur als Ref. vorliegend) Riv. parasitol. (Roma) 1948, *9*, 79–83 – Ref.: Chem. Abstr. 1949, *43*, 6354–6355

ROMANO, E.: La dealogenazione per reduzione in ambiente acido degli insetticidi clornati organici. Ann. Sperim. agr. (Roma) NS 1950, *4*, 1145–1157 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 6787

SCHECHTER, M. S. u. H. L. HALLER: Colorimetric tests for DDT and related compounds. J. Am. chem. Soc. (Easton) 1944, *66*, 2129-2130

SCHECHTER, M. S., S. B. SOLOWAY, R. A. HAYES u. H. L. HALLER: Colorimetric determination of DDT. Color test for related compounds. Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. (Washington) 1945, *17*, 704–709

SCHECHTER, M. S., M. A. POGORELSKIN u. H. L. HALLER: Colorimetric determination of DDT in milk and fatty materials. Anal. Chem. (Washington) 1947, *19*, 51–53 – Ref.: Analyst (London) 1947, *72*, 360–361 – Z. anal. Chemie 1952, *135*, 146

SCHMIDT, H. W.: Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen DDT. (Nur als Ref. vorliegend) Pharm. Zentralhalle Deutschland 1950, *89*, 378 – Ref.: Z. anal. Chemie 1951, *133*, 378

SCHWERDTNER, H.: Mikroskopische Differenzierung von DDT in Handelspräparaten sowie Rückständen von Sprühbelägen. In: W. D. EICHLER: Insektizide heutzutage. Berlin 1954, 275–281

SERGEANT, G. A.: Die Bestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Schädlingsbekämpfungsmittelrückständen auf Pflanzenmaterial. (Orig. engl., nur als Ref. vorliegend) Analyst (London) 1958, *83*, 335–339 – Ref.: Chem. Zbl. 1959, *130*, 6270

SHARP, R. B.: The detection of spray deposits using fluorescent tracers. Techn. memor. 119 nat. Inst. agric. Engng. (Silsoe) 1955

SMITH, M. J. u. E. F. STOLEMAN: Further studies on the pharmacologic action of DDT. Public Health Rep. 1945, *60*, 289

SOUCI, S. W. u. S. MERGENTHALER: Fremdstoffe in Lebensmitteln. München 1958, 200–202

SSIJANOWA, A. K.: Verfahren zur Isolierung von DDT aus Lösungsmitteln. (Orig. russ., nur als Ref. vorliegend) Hyg. u. Sanitätswesen 1950, H. 6, 49–50 – Ref.: Chem. Zbl. 1951 I, *122*, 2978

STANILAND, L. N.: Fluorescent tracer techniques for the study of spray and dust deposits. J. agric. Engng. Res. 1959, *4*, 110–125

STEPHANOW, A.: Über die Halogenbestimmung in organischen Verbindungen mittels metallischen Natriums und Athylalkohol. Ber. Dt. chem. Ges. 1906, *39*, 4056

STERNBURG, G. u. C. W. KEARNS: Chromatographic separation of DDT and some of its known and possible degradation products. J. econ. Ent. (Menasha) 1952, *45*, 505–509 – Ref.: Chem. Abstr. 1953, *47*, 1322

STIFF, H. A. u. J. C. CASTILLO: A colorimetric method for the microdetermination of 2.2.–Bis–(p–chlorophenyl)–1.1.1.–trichloroethane (DDT). Science (Lancaster) 1945, *101*, 440–444

STIFF, H. A. u. J. C. CASTILLO: Field surface test for DDT. Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. (Washington) 1946, *18*, 316–317 – Ref.: Analyst (London) 1946, *71*, 450

STOBWASSER, H.: Untersuchung über quantitative Bestimmungsverfahren kleiner Mengen von Pflanzenschutzwirkstoffen nach ihrer Ausbringung besonders in Aerosolform. Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpath.) Pflanzenschutz 1959, *66*, 1–15 – Ref.: Landwirtsch. Zbl. Abt. II, 1959, *4*, 1767 – Chem. Zbl. 1959, *130*, 13613 – Weed Abstr. 1959, *8*, 1128

STÜBNER, K.: Fluoreszenzmikroskopischer Nachweis von DDT und seinen Mitteln. Anz. Schädlingskde. 1952, *25*, 97–100 – Ref.: Z. anal. Chemie 1953, *138*, 77 – Chem. Zbl. 1953, *124*, 3466

STÜBNER, K.: Ein fluoreszenzoptisches Verfahren zum Nachweis von Hexa und DDT. Anz. Schädlingskde. 1953, *26*, 9–12 – Ref.: Z. anal. Chemie 1953, *141*, 382

STÜBNER, K.: Fluoreszenzmikroskopischer Nachweis von DDT und HCC. In: W. D. EICHLER: Insektizide heutzutage. Berlin 1954, 275–281

TORDA, C. u. H. G. WOLFF: (J. Pharmacol. Exp. Ther. 1949, *95*, 444) zitiert bei: KELLER, H. 1952

VASTAGH, G., E. VASTAGH u. V. GERVAY: Die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes von DDT und DDT-haltigen Präparaten. Arch. Pharm. Ber. Dt. pharm. Ges. 1952, *285*, 57, 165–169 – Ref.: Chem. Zbl. 1953, *124*, 2664

VINCENT, D. u. R. TRUHAUT: (C. R. Séanc. Soc. Biol. Filiales (Paris) 1947, *141*, 65) zitiert bei: KELLER, H.1952

WAIN, R. L. u. A. L. MARTIN: The estimation of 2.2–Bis –(p–chlorophenyl)–1.1.1–trichloroethane (p.p'–DDT) by methods depending on its dehydrohalogenation. Analyst (London) 1947, *72*, 1–6 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 3984

WALKER, K. C.: Problems relating to the removal of DDT spray residues from apples. J. agric. Res. (Washington) 1949, *78*, 383–387 – Ref.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1950, *91*, 317

WASCHKOW, V. J., T. P. KAZAKOWA, N. A. SSAZONOWA u. N. D. SSUCHAREWA: Bestimmung von DDT auf der Oberfläche von Weizenkörnern. (Orig. russ., nur als Ref. vorliegend) Hyg. u. Sanitätswesen 1951, Nr. 6, 53–54 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 10474 – Chem. Zbl. 1952, *123*, 2244 – Z. anal. Chemie 1952, *136*, 455–456

WASICKI, U. u. Da SILVA RAMOS: (Anais faculda de farm. e odontol., Univ. Sao Paolo 1947, *5*, 71) zitiert bei: ZBIROVSKY, M. u. J. MYSKA 1957

WEBER, E.: Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von DDT in Schädlingsbekämpfungsmitteln. Z. anal. Chemie 1951, *132*, 26–36 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 3984

WESTLAKE, W. E.: Pesticides. Anal. Chem. (Washington) 1957, *29*, 679–683 – Ref.: Chem. Zbl. 1958, *129*, 1409

WICHMANN, H. J., W. J. PATTERSON, P. A. CLIFFORD, A. K. KLEIN u. H. V. CLABORN: The determination of DDT as spray residue on fresh fruit. J. Assoc. off. agr. Chemists (Washington) 1946, *29*, 188–218

WINCHESTER, J. M.: Residues of pesticides in foodstuffs. Determination of residues. Chem. a. Ind. (London) 1958, 728–733

WINTERINGHAM, F. P. W., A. HARRISON u. R. G. BRIDGES: Analysis of DDT derivatives by reversed-phase paper partition chromatography. Nature (London) 1950, *166*, 999 – Ref.: Chem. Abstr. 1951, *45*, 6788 – Z. anal. Chemie 1952, *136*, 369

ZBIROVSKY, M. u. J. MYSKA: Insekticidy, fungicidy, rodenticidy. Praha 1957, 93–114

ZEUMER, H.: Chemischer Nachweis von DDT und Hexa in Getreide und Mehl vor und nach der Reinigung. Mühle 1952, *89*, 501–502 – Ref.: Chem. Zbl. 1952, *123*, 7275

ZEUMER, H.: Über Bestimmung von Kontaktinsektiziden. Vortr. vor der Getreidechemikertagung der AG Getreideforschung e. V. Detmold 27. – 29. 5. 1953 – Ref.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 1954, *98*, 34

ZEUMER, H. u. K. NEUHAUS: Arbeiten über Rückstände von Pflanzenschutzmitteln auf oder in Erntegut. Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzdienst. (Braunschweig) 1959, *11*, 17–22 – Ref.: Landwirtsch. Zbl. Abt. II, 1959, *4*, 1776

ZHURAVLEV, S. V. u. T. P. KAZAKOVA: Bestimmung von DDT in Nahrungsmitteln und auf verschiedenen Oberflächen. (Orig. russ., nur als Ref. vorliegend) Hyg. u. Sanitätswesen 1954, Nr. 2, 33–37 – Ref.: Chem. Abstr. 1954, *48*, 7247

Kleine Mitteilungen

Vorschau für das wahrscheinliche Auftreten der Viruskrankheiten der Kartoffel im Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik 1960

Der exterme Witterungsverlauf des Jahres 1959 beeinflußte nicht nur die Ertragsbildung in negativer Weise, sondern brachte daneben bedeutende Qualitätsverschlechterungen des Erntegutes mit sich. Der mäßig kalte und kurze Winter 1958/59 mit seinen geringen Niederschlagsmengen hatte eine zeitige Entwicklung der fundatrigenen Stadien der *Myzus persicae* am Winterwirt zur Folge. Die Temperaturen überschritten in den Frühjahrsmonaten bis Mitte Mai die Norm und bewirkten somit eine frühzeitige Besiedlung der Sommerwirte. Ein zahlenmäßig so bedeutendes Frühauftreten von geflügelten *Myzus persicae* konnte in unseren bisherigen Untersuchungen in den Jahren 1953 bis 1958 noch in keinem Falle beobachtet werden. Im Abbaugebiet des Berliner Raumes begann nach den Ergebnissen der Gelbschalenfänge 1958 erst in der letzten Maidekade der Zuflug der grünen Pfirsichblattlaus vom Winterwirt, im Jahre 1959 dagegen schon in der ersten Maidekade. Entsprechend verhielt sich der Zuflug der übrigen Blattlausarten, deren absolute Zahlen jedoch 1959 sehr viel höher lagen, was auf eine besonders starke Frühinfektion von Y-Virusstämmen schließen läßt. Auch die Juniwerte lagen bedeutend über den im Vorjahr ermittelten Zahlen. Die Blattlauspopulationen brachen dann, vermutlich infolge der außergewöhnlichen Hitzewelle, Mitte Juli plötzlich zusammen und stiegen erst im September wieder etwas an. Da eine ähnliche Tendenz der Entwicklung auch aus den anderen Gebieten der DDR berichtet wurde, muß für das Jahr 1960 mit einem relativ starken Virusbefall unserer Kartoffelbestände gerechnet werden, der sicher noch die Werte der letzten Anbaufolge mit starker Abbauneigung, 1957/58, überschreiten wird. Demzufolge ist in diesem Jahre in den Abbaugebieten besonderer Wert auf den Pflanzgutwechsel zu legen. In den Vermehrungsgebieten muß auf Grund der stärkeren Ausgangsverseuchung der rechtzeitigen Selektion der Bestände verstärkte Beachtung geschenkt werden.

Gelbschalen als Lockfallen für die Fritfliege
(Oscinis frit L.)

Gelbschalen nach MOERICKE haben sich zum Fang bestimmter Insekten in verschiedenen Biocönosen sehr gut bewährt, wobei diesem Fangverfahren bei der Erarbeitung von Prognosen für landwirtschaftliche Großschädlinge besondere Bedeutung zukommt. Unsere biocönologischen Untersuchungen in den Jahren 1956–1958 haben ergeben, daß Gelbschalen als Lockfallen auch zum Fang der Fritfliegen gut geeignet sind. Offen bleibt, ob es sich bei allen eingetragenen Tieren um *Oscinis frit* L.*) handelt oder ob auch weitere Arten aus der *frit*-Gruppe, die nur schwierig zu unterscheiden sind, mitgefangen wurden. Bei der Ähnlichkeit in der Lebensweise dieser Arten dürfte diese Frage aber nur von untergeordneter Bedeutung sein.

Bei den benutzten Gelbschalen handelte es sich um Untersetzer zu MITSCHERLICH-Gefässen, die innen mit „BRAUN s-Wilbra-Extra-gelb" gespritzt waren und mit Wasser, dem als Netzmittel geringe Mengen „Fit" (VEB – Fettchemie Karl-Marx-Stadt) zugesetzt wurde, zur Hälfte angefüllt waren. Die Schalen standen in größeren Kartoffelschlägen (4–5 ha), zum Teil auf dem Boden, zum Teil in Bestandshöhe und dienten der Klärung allgemein biocönologischer Fragen.

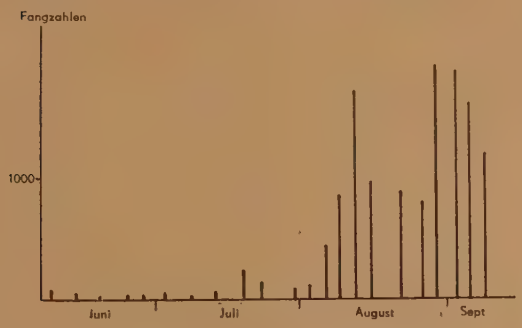


Abb.: Graphische Darstellung Anzahl an Fritifliegen *(Oscinis frit* L.), die 1957 auf einem Kartoffelschlag in drei Gelbschalen gefangen wurden

In diesen Gelbschalen fanden sich Fritfliegen während der gesamten Versuchszeit, d. h. vom Auflaufen bis zum Roden der Kartoffel, und zwar fast ausschließlich in den in Bestandshöhe aufgestellten Schalen. Imagines der 1. Generation, die sich vorwiegend im Wintergetreide entwickelt, werden nur vereinzelt gefangen worden sein, da die Gelbschalen erst am Ende der Hauptflugzeit dieser Generation (April-Ende Mai) aufgestellt wurden (Beginn der Versuche: Anfang Juni). Die Fliegen der 2. Generation, deren Larven vorwiegend an Sommergetreide, an Mais sowie an Wiesengräsern leben (Hauptflugzeit Juni–Juli), wurden ebenfalls nur in geringer Anzahl in den Gelbschalen gefunden. Hingegen wurden die Tiere der 3. Generation, die sich überwiegend in den Blütenständen verschiedener Getreide- und Grasarten entwickelten (Hauptflugzeit August-September), in Massen erbeutet (maximal 1200 Fritfliegen in einer Gelbschale innerhalb 48 Stunden).

Bei den Tieren der 1. und 2. Generation dürfte es sich um auf die Kartoffelfelder verschlagene Irrgäste handeln. Die Fliegen der 3. Generation überfliegen auf der Suche nach geeigneten neuen Brutstätten (Wildgräser, Wintergetreide) auch Kartoffelfelder. Die in dieser Zeit beobachteten hohen Fangzahlen deuten auf eine starke Lockwirkung der Gelbschalen hin. In der beigefügten graphischen Darstellung sind die im Laufe des Sommers 1957 auf einem 4,5 ha großen Kartoffelfeld in 3 Gelbschalen, welche wenigstens 40 m vom Feldrand entfernt aufgestellt waren, gefangenen Individuenmengen angegeben.

Mit den Gelbschalen dürfte damit auch für die Fritfliegen eine einfache und zuverlässige Fangmethode zur Verfügung stehen, die für die Feststellung der Abundanz dieses Großschädlings geeignet erscheint.

H. A. KOCH, Mühlhausen

*) Für seine Hilfe bei der Bestimmung einer Reihe von Fliegen danke ich Herrn Prof. Dr. W. HENNIG herzlich.

Diskussionsbeitrag zu „Zur Verbesserung der Gelbschalenbeobachtung im Raps während des Frühjahres" von G. LEMBCKE, Potsdam, Heft 3, 1959

Vom Verfasser wird auf eine sachgemäße Aufstellung der Gelbschalen hingewiesen. Die Aufstellung muß dabei so erfolgen, daß ein Höherrücken der Gelbschalen mit dem Bestand möglich ist. Dazu sind geeignete Ständer notwendig.

Es ist erfreulich, daß im Heft 3 dieses Problem behandelt wurde. Der von der MTS Fröhden entwickelte Gelbschalenständer hat aber einige Nachteile. Das äußere Rohr ist 80 cm lang. Wenn es nun maximal 30 cm in die Erde eingelassen wird, so beträgt die tiefstmögliche Einstellung der Gelbschalen 50 cm. Dies erscheint mir für die Beobachtungen im März zu hoch. Auch die Differenz zwischen dem Aufstellen der Gelbschalen auf dem Erdboden und der erstmaligen Benutzung der Ständer ist zu stark.

Seit 3 Jahren wird bei uns ein selbstkonstruierter Gelbschalenständer benutzt, der die oben erwähnten Nachteile ausschaltet und sich in der Praxis bestens bewährt hat.

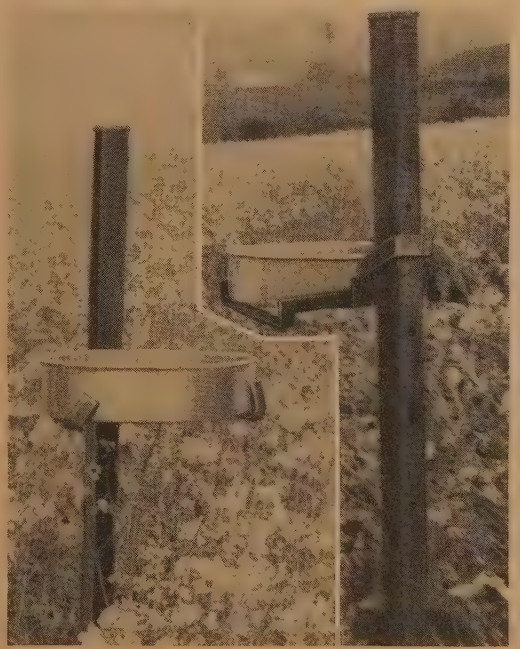


Abb. Aufgestellte Gelbschalen im Rapsbestand

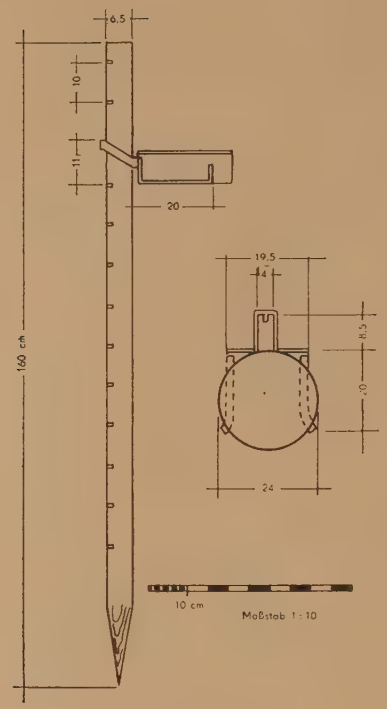


Abb. 1: Gelbschalenständer (Seitenansicht)
Abb. 2: Schalenhalter (Draufsicht)

Der Ständer selbst besteht aus einem rechteckigen Kantholz (6,5 × 4 cm) mit einer Gesamtlänge von 160 cm. Er ist an seinem unteren Ende angespitzt, und am oberen Ende ist eine Eisenplatte aufgeschraubt. Der Ständer kann mit einem Hammer in den Erdboden geschlagen werden, ohne daß dabei das Holz zerschlagen wird.

Eine Schmalseite dieses Ständers wurde mit Blech beschlagen. In dieses Blech sowie in das Holz wurden ca. 1,5 cm tiefe Löcher im Abstand von 10 cm gebohrt. In diese Löcher greift die Nase des Schalenhalters (Abb. 1).

Der Schalenhalter wurde aus Abfallflacheisen (alte Messerrücken von Mähbalken) gefertigt. Die Schale ist in 2 rechtwinklig gebogene Flacheisen eingebettet und läßt sich bequem herausnehmen. Die beiden zweiseitig gekreppten Eisen sind an einer Seite mit einem Eisenstab miteinander verbunden (Abb. 2). An diesem Eisenstab ist die rechteckige Ständerführung mit der Senknase angeschweißt.

Alle Holz- und Eisenteile wurden mit einem grünen Farbanstrich versehen, so daß der aus dem Bestand herausragende Ständer nicht abschreckend auf die Insekten wirkt.

Ein Nachteil unseres Ständers ist seine Größe. Da aber die Gelbschalenbeobachtungen nach Möglichkeit jedes Jahr im selben Ort durchgeführt werden sollen, entfällt ein Transport über größere Strecken und dieser Nachteil wird somit abgestellt.

Verbessern ließe sich unser Ständer, wenn man an Stelle der Senknase eine Flügelschraube anbringt. Damit ließe sich der Schalenhalter am Ständer in jeder beliebigen Höhe anschrauben, und die Bohrungen am Ständer entfallen.

L. FLEISCHER, MTS Karl-Marx-Stadt

Über ein starkes Auftreten des Rübenderbrüßlers (Bothynoderes puncti-ventris Germ.) in Schöneiche bei Zossen (Brandenburg)

Bisher war allgemein bekannt, daß sich das Schadauftreten des Rübenderbrüßlers *(Bothynoderes punctiventris* Germ.) auf das Zentrum der Saaleniederung beschränkte (HASE, HÄRDTL, MÜLLER, TIELECKE). HÄRDTL deutete an, daß im Zentrum des Befalls, Kreis Merseburg, einmal eine Einschleppung aus Ungarn vorgelegen haben sollte, von der aus die allgemeine Verbreitung im Jahre 1948/49 über das Land Sachsen-Anhalt stattgefunden hat. Diese Ansicht wird von EICHLER widerlegt, der hinweist, daß *Bothynoderes punctiventris* nach REITTER überall in Mitteldeutschland vorkommt und betont, daß der Käfer nur dann als Schädling Bedeutung gewinnt, wenn günstige klimatische Bedingungen für eine Massenvermehrung gegeben sind. Die obengenannten Autoren haben zwar nachgewiesen, daß sich das Schadauftreten des Rübenderbrüßlers auf das Gebiet Sachsen-Anhalt beschränkt. Im angrenzenden brandenburgischen Zauch–Belzig wurden aber auch Rübenderbrüßler gefunden, worüber AUERSCH nach Funden von M. SCHMIDT berichtet. Der östliche Einzelfund war bisher aus der Gemeinde Göhlsdorf bei Werder bekannt.

Die Schlußfolgerung von AUERSCH, daß nach zahlreichen Funden von *Cleonus piger* Scob. und *Chromoderus fasciatus* Müll. in Berlin–Spandau auch dort der Rübenderbrüßler vorkommen müßte, weil diese Käferarten in Biocönose in Befallsgebieten aufzutreten pflegen, sind doch recht fragwürdig.

Ein schädliches Auftreten des Rübenderbrüßlers in brandenburgischen Kreisen ist also noch nicht bekannt gewesen. Mehrere Meldungen von Funden des *Bothynoderes punctiventris,* die jährlich bei der Zweigstelle Potsdam der Biologischen Zentralanstalt Berlin eingingen, mußten korrigiert werden, da es sich fast immer um den ähnlich aussehenden Distelrüßler *(Cleonus piger* Scop.) handelte, der allgemein weiter verbreitet ist.

Erst eine in diesem Jahr vom Pflanzenschutzagronom THOMAS, MTS Zossen, erstattete Meldung ergab bei der Nachkontrolle, daß es sich um den Rübenderbrüßler handelte.

Der Fundort in Schöneiche bei Zossen ist ein ausgesprochen extremer Biotop, der scharf abzugrenzen ist. Das Auftreten des Rübenderbrüßlers beschränkt sich auf das Gelände der dortigen Berliner Müllschütte. Ein Großteil dieser insgesamt 72 ha großen Fläche ist landwirtschaftlich ungenutzt, während nur ein kleiner Teil = 17 ha verpachtet ist und durch individuelle Bearbeitung von den umliegenden Einwohnern genutzt wird. Da die Bearbeitung dieser Felder wegen der vielen Müllrückstände recht schwierig ist und nur durch Handarbeit erfolgen kann, sind die Felder zum großen Teil stark verunkrautet. Außerdem umsäumen breite Unkrautstreifen die einzelnen Flächen, so daß ein ganz charakteristischer Biotop vorliegt. Die Flächen sind durch die stellenweise 10 m hohe Müllschicht sehr trocken, warm und pulverig, so daß in diesem Jahr ganz extreme Verhältnisse dort vorlagen. Sie ähneln wohl klimatisch denen in der Heimat des Rübenderbrüßlers in der Türkei, in Ungarn und in Jugoslavien.

Das erste Auftreten dieses Käfers wurde Anfang Mai festgestellt, während das Massenauftreten erst Anfang Juni registriert werden konnte. Aber auch

gegen Ende Juni konnten auf den befallenen Schlägen noch größere Mengen von Rübenderbrüßlern gefunden werden. Die geringen Frühjahrsniederschläge, der trockene Sommer, die extremen ökologischen Verhältnisse und die nicht durchgeführten Pflanzenschutzmaßnahmen haben es in diesem Gebiet zu einer Massenvermehrung des Rübenderbrüßlers kommen lassen, so daß die ausgesäten Rübenflächen kahlgefressen wurden.

Die Frage, ob der Schädling durch den Müll eingeschleppt worden ist oder ob er in der Zossener Gegend beheimatet ist, ist nicht geklärt.

Literaturverzeichnis

AUERSCH, O.: Über die Verbreitung, Biologie, Histologie und Epidemiologie des Rübenderbrüßlers (Bothynoderes punctiventris Germ.). Wiss. Zeitschr. d. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 3. H. 3. 601–658

EICHLER, W. D.: Die kritische Befallszahl beim Rübenderbrüßler (Bothynoderes punctiventris Germ.). Nachr. Blatt Dt. Pflanzenschutzd. NF 1949, 3, 137–140

EICHLER, W. D.: Rübenfeind Derbrüßler. Neue Brehm-Bücherei. 1951. H. 25, Wittenberg

EICHLER, W. D.: Fragen der Derbrüßlerbekämpfung. Nachr. Blatt Dt. Pflanzenschutzd. NF 1951, 5, 35–37

EICHLER, W. D. und SCHRÖDTER, H.: Witterungsfaktoren als Urheber der Massenvermehrung des Rübenderbrüßlers 1947–1949 in Mitteldeutschland. Zeitschr. angew. Ent. 1951, 32, 567–575

HARDTL, H.: Eine Großbekämpfung des Rübenderbrüßlers in Mitteldeutschland. Nachr. Blatt Dt. Pflanzenschutzd. NF 1949, 3, 176–187

HASE, A.: Über das Auftreten und die Bekämpfung des Rübenderbrüßlers (Bothynoderes punctiventris Germ.) im Jahre 1948 sowie über einige andere schädliche Rüßler des Rübenbaues. Nachr. Blatt Dt. Pflanzenschutzd. NF 1948, 2, 33–35

MÜLLER, K. R.: Vier Jahre Rübenderbrüßlerbekämpfung in Sachsen-Anhalt. Nachr. Blatt Dt. Pflanzenschutzd. NF 1952, 6, 1–8

SCHMIDT, G.: Beobachtungen im Derbrüßlerbefallsgebiet Sachsen-Anhalt und Vorschläge zur Bekämpfung. Anz. Schädlingsk. 1950, 23, 101–102

TIELECKE, H.: Ein Beitrag zur Biologie des Distelrüßlers (Cleonus piger Scop.). Nachr. Blatt Dt. Pflanzenschutzd. NF 1951, 5, 31–35

TIELECKE, H.: Untersuchungen über den Rübenderbrüßler. Zeitschr. Dt. Landwirtsch. 1952, 3, 629–632

TIELECKE, H.: Biologie, Epidemiologie und Bekämpfung des Rübenderbrüßlers (Bothynoderes punctiventris Germ.). Beiträge Ent. 1952, 2, Nr. 2–3, 256–315

TIELECKE, H.: Ist der „Aschenfarbene Rüsselkäfer" (Pseudocleonus cinereus Schrnk.) ein Rübenschädling? Nachr. Blatt Dt. Pflanzenschutzd. NF 1952, 6, 104–107

G. LEMBCKE, Potsdam

Tagungen

Biologische Zentralanstalt Berlin der DAL 10 Jahre in Kleinmachnow!

Am 16. Dezember 1959 veranstaltete die Biologische Zentralanstalt Berlin der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin im Vortragssaal ihres Institutes in Kleinmachnow eine wissenschaftliche Sitzung, die an die zehnjährige Forschungstätigkeit des Institutes in Kleinmachnow erinnern sollte. In Anwesenheit des Präsidenten der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin Prof. Dr. Dr. h. c. Hans STUBBE eröffnete der Direktor des Institutes Prof. Dr. Alfred HEY die Sitzung, begrüßte die zahlreich erschienenen Gäste befreundeter Akademie- und Universitätsinstitute und verlas Grußadressen des Herrn Ministers für Land- und Forstwirtschaft und des Bürgermeisters von Kleinmachnow. Anschließend gedachte Prof. Dr. Dr. h. c. H. STUBBE in einer Ansprache des verstorbenen Altpräsidenten der Biologischen Zentralanstalt für Land- und Forstwirtschaft Prof. Dr. Otto SCHLUMBERGER und würdigte die Arbeit des Institutes. Nach ihm gab Prof. Dr. A. HEY einen Rechenschaftsbericht über die Vorgänge, die vor 10 Jahren den Anlaß für die Neugründung des Institutes bildeten, über die Phasen des Aufbaus am neuen Standort, die Gliederung des Institutes, die Zielsetzungen der Abteilungen und ihre bisherigen Arbeitsergebnisse im Plan der Forschung, der Überleitung und der Dienstaufgaben. Im weiteren Verlauf hatten wissenschaftliche Aspiranten, Assistenten und Mitarbeiter aller Abteilungen des Institutes Gelegenheit über neue Forschungsergebnisse zu referieren. In diesem Rahmen sprachen: Dr. S. STEPHAN über „Untersuchungen zur Epidemiologie des Erregers der Kraut- und Knollenfäule *(Phytophthora infestans* de Bary)", Dr. E. THIEM über „Voraussetzungen erfolgreicher akarizider Bekämpfungsmaßnahmen im Obstbau", Dr. H. WIEGAND über „Versuche der Bekämpfung von Gespinstmottenraupen mit *Bacillus thuringiensis* Berliner", W. KARG zu „Untersuchungen über edaphische Gamasiden im Rahmen besonderer phytopathologischer Probleme", H. REICHSTEIN über „Das Fortpflanzungspotential der Feldmaus *(Microtus arvalis* Pall.) und seine Bedeutung für die Massenvermehrung", G. PESCHEL über den „Einfluß der Umweltbedingungen auf die Erkrankung der Gladiole durch *Sclerotinia gladioli* (Mass.) Dray. bei verschiedenartiger Infektion" und K. ZSCHAU zur „Übertragung des GMV (Lupinenbräune) durch Samen von *Lupinus luteus* L.". In seinem Schlußwort dankte der Direktor für die rege Diskussion und gab der Zuversicht Ausdruck, daß den Jahren des Aufbaus nach dem erhofften baldigen Abschluß der Investitionen fruchtbare Jahre an wissenschaftlichen Erkenntnissen folgen, die dazu beitragen werden, dem Pflanzenschutz im Rahmen der Entwicklungspläne für die Landwirtschaft den ihm gebührenden Platz zuzuweisen. A. H.

Mitteilung für die Autoren der Zeitschrift!

Die Autoren von Originalaufsätzen werden freundlichst gebeten, ihren Manuskripten 2 deutsche Zusammenfassungen hinzuzufügen. Von diesen soll die erste alle bedeutsamen Angaben zur Versuchsdurchführung und zu den Ergebnissen der Arbeit enthalten. Die zweite Zusammenfassung in wesentlich kürzerer Form soll lediglich die Ergebnisse der Arbeit andeuten und ausschließlich als Vorlage für die fremdsprachlichen Zusammenfassungen dienen. Die Redaktion

Besprechungen aus der Literatur

WOLKOW, S. M., L. S. SIMIN, D. K. RUDENKO und S. M. TUPENEWITSCH: **Album der Schädlinge und Krankheiten landwirtschaftlicher Kulturen im Nicht-Schwarzerdegebiet der europäischen UdSSR.** 1955, 488 S., 210 Abb., Kunststoff, Preis 60 Rubel, Moskau-Leningrad, Staatl. Verl. f. landw. Literat.

Das Werk ist die Gemeinschaftsarbeit einer Gruppe von Wissenschaftlern verschiedener biologischer und phytopathologischer Institute der UdSSR unter Hinzuziehung von Praktikern. Die 209 ganzseitigen Farbtafeln sind vorwiegend Reproduktionen von Originalaquarellen nach der Natur, vereinzelt nach Herbarmaterial. Dem speziellen Teil geht ein kurzer allgemeiner voraus: Kapitel 1 enthält eine Beschreibung der einzelnen Formen von Schädlingen und Krankheitserregern mit Erläuterung ihrer biologischen Grundzüge. Kapitel 2 befaßt sich mit den agrotechnischen, biologischen, physikalischen, mechanischen und chemischen Methoden des Pflanzenschutzes. Dabei wird unter dem Gesichtswinkel der Arbeiten von MITSCHURIN, WILJAMS und LYSSENKO besonderes Schwergewicht auf die agrotechnischen Maßnahmen (Prophylaxe, Pflanzenhygiene) gelegt. Im 3. Kapitel wird schließlich die chemische Schädlingsbekämpfung eingehender behandelt, wobei die in der SU gebräuchlichen Pflanzenschutzmittel alphabetisch mit Angaben über ihre Zusammensetzung, Verwendungsmöglichkeit und -weise aufgeführt sind. Hinweise über den Umgang mit Giftstoffen schließen den allgemeinen Teil ab.

Der spezielle Teil ist untergliedert in die Abschnitte: Tierische Schädlinge (125 Farbtafeln), Pflanzenkrankheiten (74 Farbtafeln) und Pflanzenschutzgeräte (9 Farbtafeln). Die Tafeln enthalten bis zu 10 Einzeldarstellungen von Schadbild, Schädling in den verschiedenen Entwicklungsphasen und histologischen Einzelheiten des Krankheitsbildes. Die Abbildungen sind klar und übersichtlich, leider ist ihre Widergabe farblich bisweilen nicht befriedigend. Neben jeder Farbtafel befindet sich eine Textseite, die eine kurze Beschreibung des betreffenden Objektes (Biologische Daten, Verbreitungsgebiet, Schadwirken, Bekämpfung) enthält. Die Nomenklatur ist russisch (vulgär) und lateinisch (letztere hin und wieder verdruckt, bzw. nicht auf dem letzten Stand). Der behandelte Wirtspflanzenkreis umfaßt im allgemeinen die Kulturen, die auch in unserem Anbaugebiet von Interesse sind, mit Ausnahme von Zucker- und Futterrübe. Das Buch ist ein gutes Nachschlagewerk, das dem Praktiker (und nicht nur ihm) von großem Nutzen sein kann.

H. BREYER, Halle/Saale

KLINKOWSKI, M. (Ed.): **Pflanzliche Virologie,** 1958, Bd. I, 279 S., 103 Abb., Lw., Preis: 33,– DM, Berlin, Akademie-Verlag

Einer unserer besten Kenner der phytopathologischen und insbesondere der virologischen Spezialliteratur hat es unternommen, zusammen mit einigen ebenfalls bekannten Spezialisten eine Darstellung der pflanzlichen Virologie zu geben, die für Lehre und Forschung gleichermaßen von großem Nutzen sein wird. Der Inhalt des vorliegenden ersten Bandes ist bereits durch seinen Untertitel gekennzeichnet. Er behandelt in einzelnen Abschnitten scharf getrennten Inhalts mit weiser Beschränkung auf das jeweils Wesentliche diagnostische Fragen, biophysikalische und biochemische Probleme, und geht schließlich neben der Nomenklatur- noch auf die Bekämpfungsfrage ein. Das alles geschieht in einer Form, die erkennen läßt, daß hier Praktiker der Virologie am Werke waren, die das Notwendige in prägnanter Form so zu sagen wissen, daß es auch für den verständlich wird, der sich in dieses so interessante, aber auch diffizile Teilgebiet der Phytopathologie erst einarbeiten will. Dem Stand unseres Wissens entsprechend wird im allgemeinen Wert darauf gelegt, einen Überblick über das Vorhandene zu vermitteln, ohne die unterschiedlichen Auffassungen gegeneinander abzuwägen oder etwa eine der angeführten Hypothesen und Theorien als d i e richtige hinzustellen.

Der die gleiche Materie behandelnde Allgemeine Teil des Band II im „SORAUER", an dem der Herausgeber des vorliegenden Buches maßgebend mitgearbeitet hat, wurde von 132 auf 217 Seiten erweitert und zwar behandelt USCHDRAWEIT die Symptomatologie und das Problem „Virus-Wirt-Verhältnis", BODE die Biophysik, die Morphologie und die Variabilität der pflanzlichen Viren, WOLFFGANG ihre Biochemie (sehr beachtlich!) und SCHMELZER das Kapitel „Übertragungsmöglichkeiten", soweit sie nicht durch Insekten gegeben sind, und die Methoden des Virusnachweises. VÖLK bearbeitete das Problem „Virus-Insekt-Verhältnis" und die Übertragung durch Insekten, BERCKS gibt die Darstellung der Serologie pflanzlicher Viren. BAUMANN steuert den Abschnitt über Klassifizierung und Nomenklatur bei. KLINKOWSKI selbst schrieb die Einleitung und behandelt im Schlußkapitel die Möglichkeit der Bekämpfung.

Ein besonders glücklicher Gedanke des Herausgebers war es, in diesen ersten Band ein „Kleines virologisches Praktikum" aufzunehmen, für das SCHADE verantwortlich zeichnet. In sieben Kapiteln wird die Anleitung zur Handhabung der elementaren Labormethoden der pflanzlichen Virologie gegeben. Für die Universitätsinstitute ist das „Praktikum" in der hier vorgeschlagenen Form ohne nennenswerte Schwierigkeiten durchführbar, da der Aufwand auf ein durchaus erträgliches Maß beschränkt wurde. Sehr zu begrüßen sind die Literaturhinweise zu den einzelnen Versuchen. Sie ermöglichen eine bessere gedankliche Durchdringung der experimentellen Arbeit.

Auf Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, doch sei dem Ref. die Bemerkung gestattet, daß er den von WOLFFGANG gelieferten Beitrag für besonders wertvoll hält, obwohl er es bedauert, daß der Verf. aus seiner eigenen Darstellung nicht die naheliegende Konsequenz gezogen und auch noch die Möglichkeit einer endogenen Virusbildung durch die Pflanze diskutiert hat.

Bleibt noch zu sagen, daß Bildmaterial und Gesamtausstattung vorzüglich sind. Das Buch gehört auf den Arbeitstisch eines jeden Phytopathologen.

G. STAAR, Jena

KLINKOWSKI, M. (Ed.): **Pflanzliche Virologie,** 1958, Bd. II, 393 S., 251 Abb., Leinen, Preis DM 48,–, Berlin, Akademie-Verlag

Dem allgemeinen Teil der „Pflanzlichen Virologie" folgte in kurzem Abstand der spezielle Teil als 2. Band. Wiederum sind praktische Gesichtspunkte für Inhalt und Gestaltung maßgebend gewesen. Angesichts der bestürzenden Zunahme der pflanzlichen Virosen und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung tat der Herausgeber gut daran, eine (vollständige?) Beschreibung der im europäischen Raum bekannt gewordenen Viruskrankheiten dergestalt zu geben, daß ihre Diagnose erleichtert und daß zugleich das Wichtigste über die jeweils ursächlich beteiligten Viren gesagt wird. Die Darstellung ist nach Kulturpflanzengruppen gegliedert. BODE behandelt die Virosen der Kartoffel und des Tabaks, KLINKOWSKI die der *Beta-* und *Brassica*-Arten, der Gemüsepflanzen, der Zierpflanzen und unter „Sonstige" die Virosen bei Getreide, bei einigen Nutzhölzern, Unkräutern, Hanf, Hopfen u. a. m. QUANTZ übernahm die Leguminosen-, BAUMANN die Obstvirosen und USCHDRAWEIT die Viruskrankheiten der Tomate als Sonderkapitel. Das dreisprachige Verzeichnis der Wirts- u. Testpflanzen (SCHMELZER) und die Synonymenliste der übertragenden Aphiden (VÖLK) werden auch über die eigentliche Zweckbestimmung dieses Buches hinaus nützlich sein.

Vielleicht entschließt sich der Herausgeber, in die 2. Auflage auch ein dreisprachiges Verzeichnis der verschiedenen Benennungen von pflanzlichen Viruskrankheiten aufzunehmen. Noch ein Hinweis sei dem Ref. gestattet. Er gibt zu bedenken, ob es – trotz oder gerade wegen der von BAUMANN dargelegten Nomenklaturschwierigkeiten (vgl. S. 185/186 im ersten Band) – nicht richtiger wäre, in den Absätzen „Synonym (e)" wie auch im Sachregister grundsätzlich und sichtbar zwischen synonymen Krankheitsbezeichnungen und den verschiedenen, aber auch nur unter sich synonymen Bezeichnungen für das jeweils beteiligte Virus zu unterscheiden. Andernfalls müßte man nämlich – analogisch – die Identität von Krankheit und Krankheitserreger bzw. -ursache voraussetzen und dann wäre weiter zu folgen, daß beispielsweise das Akeleimosaik, das Anchusamosaik und das Mosaik von *Aristolochia sipho* identisch sind, weil für alle drei das Gurkenmosaikvirus als Synonym angegeben ist. Nicht anders liegen die Dinge, wenn zu den Bezeichnungen von drei Virosen (z. B. Ringfleckenkrankheiten der Begonie, Rosettenkrankheit der *Calceolaria* und Weißfleckenkrankheit der *Calla*) der Name für die Virose einer vierten Pflanzenart (Bronzefleckenkrankheit der Tomate) als gemeinsames Synonym auftritt. Diese vier Krankheiten müßten demnach identisch sein, de facto werden sie lediglich durch das gleiche Virus hervorgerufen. Besondere Konsequenzen ergeben sich aus der Gleichsetzung von Krankheiten und Erreger-Virus im Sachregister, wie es etwa das Beispiel Gurkenmosaik – Gurkenmosaikvirus zeigt. Hier scheint es zunächst so, als ob GM und GMV etwas Verschiedenes seien, doch wird dort, wo die Synonyme beschrieben werden, stets auf S. 79 verwiesen, wo das Gurkenmosaik, syn. Cucumber mosaic usw., celery virus 1 Wellman usw. beschrieben wird. Ref. ist nicht der Ansicht, daß selbst weitgehende Meinungsverschiedenheiten über den „Krankheitsbegriff" die Gleichsetzung von Krankheit und Ursache bzw. Erreger rechtfertigen könnten, er behält sich aber vor, die hier angeschnittene Frage an anderer Stelle ausführlicher zu behandeln.

Der hohe Wert des vorliegenden Buches für Lehre, Forschung und Praxis wird durch diese Betrachtungen nicht angetastet. Die Ausstattung des 2. Bandes entspricht in jeder Beziehung der des ersten. Trotz des relativ hohen Preises wird kein Phytopathologie die „Pflanzliche Virologie" in seiner Bibliothek missen wollen.

G. STAAR, Jena

BEAUMONT, A.: Diseases of garden plants. 1956, 152 S., 63 Abb., Kaliko, Preis 1.5.0, £, London, W.H. & L. Collingridge Limited

Das vorliegende Buch ist für die Praktiker geschrieben. Es soll dem Gärtner als Hilfsmittel zur Beurteilung von Pflanzenkrankheiten dienen. Behandelt werden Pilz–, Bakterien–, Virus- und Mangelkrankheiten, hinsichtlich der tierischen Schädlinge wird auf die neueren einschlägigen Werke verwiesen. Das Buch ist hervorgegangen aus einer größeren Anzahl von Artikeln in „GARDNERS' Chronicle", die zusammengefaßt, erweitert und auf den neuesten Stand gebracht wurden. Am Anfang des Buches wird zum besseren Verständnis und zur Einführung eine stichwortartige Beschreibung der großen Symptomgruppen wie „Wurzelfäule", „Welke", „Chlorosis" usw. gegeben. Verf. behandelt auch einige leicht erkennbare und häufige Pilze (u. a. *Fusarium, Verticillium,* Rost) um Gärtnern, die ein Mikroskop besitzen, in Einzelfällen eine eigene Diognose zu ermög-

lichen. In einem kurzen Kapitel wird auf die wichtigsten und neuesten Bekämpfungs- und Verhütungsmaßnahmen eingegangen. Hierbei bespricht der Verf. nicht nur Bodendesinfektion, Beizung, Warmwasserbehandlung und Spritzung, sondern auch die Bedeutung der Resistenzzüchtung und geeigneter Pflegemaßnahmen. Die Krankheiten sind nach den Wirtspflanzen geordnet. Es werden jeweils die Krankheitsursachen genannt und die Symptome sowie die modernsten Bekämpfungsverfahren beschrieben. Bei sehr wichtigen Pflanzen, z. B. der Kartoffel, werden die Krankheiten nach den befallenen Organen zusammengefaßt, die Virosen werden allerdings gesondert besprochen. Nach den Krankheiten der Kartoffel und verschiedenen Gemüsearten werden die Schädigungen der ein- und zweijährigen Gartenblumen, Zierbäume und -sträucher und der Obst- und Beerenobstarten behandelt. Zur Demonstration dienen eine große Zahl meist sehr guter Fotos. Leider wird auf den Entwicklungsgang der Infektion und die Biologie der Erreger nicht eingegangen. Da das Buch vorwiegend für die Praktiker gedacht ist, werden die meisten Benutzer darin keinen Mangel erblicken. Wegen seiner Fremdsprachigkeit dürfte es in Deutschland bei den Gärtnern kaum Verbreitung finden. Für Obstbau- oder Gartenbauschulen und -institute ist es jedoch zu empfehlen, da auch weniger häufige Krankheiten und die modernen Bekämpfungsmaßnahmen berücksichtigt werden. Entsprechend der Bestimmung des Buches werden keine Literaturhinweise gegeben. K. NAUMANN, Aschersleben

ROOSEBOOM, M.: **Microscopium.** 1956, 59 S., 115 Abb., Leinen, Preis 12.00 f, Leiden Rijksmuseum voor de Geschiedenis der Natuurweteaschappen

Als nicht mehr wegzudenkendes alltägliches Hilfsmittel ist das Mikroskop für den Mediziner und den Biologen das wichtigste optische Instrument. Aber wieviele seiner heutigen zahllosen Benutzer wissen etwas darüber, wie das Mikroskop von seinen ersten Anfängen im 17. Jahrhundert allmählich in seiner Leistungsfähigkeit gesteigert wurde, bis es die Vollkommenheit und Vielseitigkeit erreicht hat, die uns heut ebenso vertraut wie selbstverständlich erscheint! Das vorliegende ansprechende und vorzüglich ausgestattete Werkchen bietet dem Leser einen kurzen aber aufschlußreichen, fesselnd und flüssig geschriebenen kulturgeschichtlichen Rückblick auf die Entwicklung des Licht-Mikroskopes und auf die durch jede entscheidende Verbesserung ermöglichten wichtigen Fortschritte in Biologie und Medizin. Zahlreiche ebenso schöne wie instruktive Abbildungen (darunter viele farbige Reproduktionen der im Museum zu Leiden befindlichen Originale) erleichtern das Verständnis und sind ein willkommener Buchschmuck. Das Werkchen will keine erschöpfende physikalische Abhandlung und auch keine in alle Einzelheiten eingehende Geschichte der Mikroskopie sein, sondern den Arzt und Biologen unter Beschränkung auf das Wichtigste zur kulturgeschichtlichen Betrachtung des Gegenstandes anregen. Und dies ist der Verfasserin vortrefflich gelungen. Ihr und dem Museum für Geschichte der Naturwissenschaften in Leiden werden alle Leser dafür Dank wissen. J. BUDER, Halle/Saale

SMITH, A. H.: **The mushroom hunter's field guide.** Ann Arbor 1958, 197 S., 158 Abb., Leinen, Preis 4,95 $, The University of Michigan Press

Schon der Titel „Pilzjägers Führer im Revier" läßt erkennen, daß sich dies Buch an weitere Kreise wendet, die ohne Hilfe von Mikroskop und Laboratorium, nur an Hand von Abbildungen und unter Beschränkung auf schon mit bloßem Auge leicht feststellbare Merkmale die wichtigsten guten Speisepilze sowie die Giftpilze ihrer Heimat kennen lernen möchten. Das Buch stellt sich also für die Region der großen Seen (West- und Nordost-USA) die gleichen Aufgaben, wie die vielen guten populären Einführungen in die Pilzkunde für Mitteleuropa und Frankreich. Es werden 124 ausgewählte Arten in vorzüglich reproduzierten Schwarz-weiß-photographien, die das Rückgrat für den Anfänger bilden, dargestellt und durch den begleitenden Text kurz und treffend charakterisiert. An eine übersichtliche knappe Einleitung, die mit den charakteristischen Teilen der Fruchtkörper vertraut macht, schließen sich Übersichten über die dem Anfänger zu empfehlenden Speisepilze, über Vergesellschaftung vieler Arten mit bestimmten Bäumen und über Auftreten in verschiedenen Jahreszeiten. Hervorzuheben sind die dem Bedürfnis des Anfängers angepaßten Bestimmungsschlüssel, deren erster zunächst zu leicht erkennbaren Gruppen führt wie: Morcheln und Lorcheln, Boviste und Verwandte, „Stachelpilze", Ziegenbärte, Poren- und Röhrenschwämme, Leisten- und Blätterpilze, Gruppen, für die dann nacheinander weitere Schlüssel folgen. Ein ausführliches Glossar erläutert die Fachausdrücke, und eine kurze Liste einiger wichtiger Pilzwerke (hauptsächlich amerikanischer) beschließt das Buch, das den Pilzfreunden in USA sehr willkommen sein wird, da für dieses Gebiet – im Gegensatz zu den meisten europäischen Ländern – entsprechende gute Einführungen in die Pilzkunde, wie es scheint, noch fehlten. Aber auch für den Mykologen in Europa ist das Werkchen von Interesse, einmal durch den Vergleich mit der Pilzflora der eigenen Heimat, dann aber auch durch die vom Verf. eingeschlagene Methode, den Anfänger in die reizvolle Welt der Pilze einzuführen.
J. BUDER, Halle/Saale

THORPE, W. H.: **Learning and instinct in animals.** 1958, 493 S., 71 Abb., Leinen, Preis 55 s, London, Methuen and Co. Ltd.

Da das Studium der Vergleichenden Ethologie mehr und mehr in die wissenschaftliche Forschung eingeht und in zunehmendem Maße auch in den angewandten Wissenschaftszweigen Berücksichtigung findet, wird mit diesem Werk für jeden damit in Berührung kommenden Interessenten eine umfassende und grundlegende Darstellung des augenblicklichen Standes auf diesem Gebiet gegeben.

Die Kenntnis der erlernten und angeborenen Verhaltensweisen der Tiere ist gerade in den angewandten Wissenschaftszweigen von großer Bedeutung. So auch für die Schädlingsbekämpfung und die Arbeit des Pflanzenschutzes, da viele moderne Bekämpfungsmittel und -methoden die Kenntnis dieser Dinge voraussetzen.

Im 1. Kapitel dieses aufschlußreichen Werkes wird eingehend der Begriff der Geradheit und der Zweckmäßigkeit des Instinktes und sein Verhältnis zum Studium der Verhaltensweisen besprochen. Eine grundlegende Charakterisierung der Natur der Triebe und ihre Stellung in der modernen Instinktlehre wird angeschlossen, wobei vor allem die Theorie TINBERGENS von der Zentrenhierarchie Beachtung findet. Das tierische „Erlernen" wird im 2. Kapitel in seinen einzelnen Komponenten untersucht. Das Lernen durch Gewöhnung wie auch das assoziative Lernen durch „Versuch-und-Irrtum" und das Problem des Erlernens durch „Einsicht" anhand verschiedenster Umweg-Teste werden anschaulich analysiert. Berücksichtigung finden hierbei die Arbeiten THORNDIKES, PAWLOWS Forschungen und die Verhaltensforschungen WATSONS, um nur einige zu nennen, so daß eine umfassende Übersicht gewährleistet ist. Der klassische Reflex-Begriff wird in seinen Beziehungen zur Verhaltensforschung diskutiert.

Die im 2. Teil behandelten allgemeinen Grundlagen des Lernens werden in einem 3. Kapitel anhand charakteristischer Einzelversuche in den einzelnen Tiergruppen eingehend erörtert. Besonders wichtig erscheinen hierbei die Lernfähigkeit der Arthropoden, die ja neben den Mikroben Hauptanteil der für die Schädlingsbekämpfung wichtigen Tierformen stellen. Die an Ameisen angestellten Labyrinthversuche nach der „Trial-and-Error"-Methode und die Freilandversuche bei anderen Insekten geben wichtige Aufschlüsse über das Orientierungsverhalten dieser Tiergruppen.

Das 40 Seiten starke Literaturverzeichnis gibt einen umfassenden, wenn auch nicht vollständigen Überblick über die moderne Literatur auf dem Gebiet der Verhaltensforschung. M. BÜRGER, Berlin

THOMAS, J. B.: **The Use of Larval Anatomy in the Study of Bark Beetles (Coleoptera: Scolytidae).** The Canadian Entomologist Suppl. 5, 1957, 45 S., 106 Fig., brosch., Preis 1.00 $, Ottawa, Entomological Society of Canada

In jüngster Zeit wurden in Deutschland wertvolle Beiträge zur Morphologie und Systematik der Larven wichtiger Insektengruppen erarbeitet (z. B. der Dipteren von HENNIG, der Blattwespen von LORENZ und KRAUS, der Wickler von SWATSCHEK, einiger Kleinschmetterlingsfamilien von WERNER), um der bisher hauptsächlich auf imaginalen Merkmalen fußenden Taxionomie eine breitere Grundlage zu verschaffen, phyletische Unsicherheiten aufzuklären und nicht zuletzt den angewandten Disziplinen Rüstzeug für eine verläßliche Diagnose an die Hand zu geben. „Die Verwendung der Larvenanatomie zur Kenntnis der Borkenkäfer" gestattet es nunmehr, die bisweilen aus mehreren Arten an der gleichen Brutstätte zusammengesetzten „Mischpopulationen" mit Hilfe von Integumentalbildungen der Larvenformen zumindest gattungsweise, in manchen Fällen bis zu den Arten zu analysieren. Obwohl sich die sehr gründlichen, methodisch einwandfreien und durch äußerst saubere Zeichnungen veranschaulichten Untersuchungen auf neuweltliches Material aus dem östlichen Canada beschränken, sind die gewonnenen Ergebnisse im Wege der Homologisierung auf unsere europäischen Borkenkäferlarven anzuwenden. Bei der Mehrzahl handelt es sich hier wie dort um dieselben bekannten Borkenkäfergattungen, von denen folgende 15 Gattungen mit insgesamt 30 Nadelholzbrütern (Artzahlen in Klammern ( ) hinter den Gattungsnamen) eingehend untersucht worden sind: *Crypturgus* (1), *Polygraphus* (1), *Dendroctonus* (4), *Phloeosinus* (1) und *Hylurgops* (1) von den *Hylesinen*, *Scolytus* (1) von den *Scolytinen*, *Trypodendron* (1), *Gnathotrichus* (1), *Conophthorus* (1), *Pityophthorus* (6), *Pityogenes* (1), *Ips* (5), *Pityokteines* (1), *Orthotomicus* (1) und *Dryocoetus* (2) von den *Ipinen*. Die äußere Anatomie der typischen Borkenkäferlarve wird am Beispiel des *Hylurgops spinifex* Fitch beschrieben. Es wird eine vollständige, latinisierte „Standard-Nomenklatur" für die Beborstung (Setae, Sensillen) der Kopfkapsel, der Mundwerkzeuge, des Thorax und des Abdomens in Anlehnung an frühere Autoren, vor allem RUSSO (1926), zusammengestellt. In vergleichend-anatomischer Betrachtung der untersuchten Borkenkäferlarven stützt sich der Verfasser bei der Ausarbeitung eines Bestimmungsschlüssels ausschließlich auf die Kopfkapsel und ihre Anhänge, da das postcephale Integument sozusagen keine taxionomisch verwertbaren Merkmale aufweist. Es zeigt sich, daß homologe Larvenmerkmale Gattungen miteinander verbinden, die imaginal-systematisch verschiedenen Unterfamilien zugerechnet werden. So besitzt u. a. *Trypodendron (Ipinae)* gewisse *Hylesinen*-Züge, stimmt *Scolytus* in der 2spitzigen („bilobed") Mandibel mit *Pbloeosinus (Hylesinae)* überein. Innerhalb derselben Unterfamilie gehören z. B. *Pityophthorus, Conophthorus* und *Gnathotrichus (Hylesinae)* näher zusammen, bestehen zwischen *Dendroctonus, Polygraphus* und *Hylurgops (Hylesinae)* engere Beziehungen und sind *Ips* und *Orthotomicus (Ipinae)* miteinander verwandt. Es wird in Aussicht gestellt, daß weitere Untersuchungen die Unterscheidung der Borkenkäferlarven von den äußerlich sehr ähnlichen rindenbrütenden Rüsselkäferlarven (darunter *Pissodes)* auf vergleichend-anatomischem Wege ermöglichen. Die vorliegende Schrift bietet hierfür eine ausgezeichnete Arbeitsgrundlage. W. KRUEL, Eberswalde

LEEPER, G. W.: **Introduction to soil science.** 1957, 3. Aufl., 222 S., 12 Abb., Leinen, Preis 30 s, Carlton (Victoria), Melbourne University Press

Der Verfasser dieses Buches, G. W. LEEPER, ist Professor in Agricultural Chemistry an der Universität Melbourne in Australien. Er betont in seinem Vorwort, daß er mit diesem kurzen Lehrbuch der Bodenkunde neben allgemeinen grundlegenden Fragen besonders die Bodenverhältnisse seines Wirkungsbereiches in Australien, speziell in Victoria, im Auge gehabt hätte.

Der Autor teilt sein Buch in drei Teile; im 1. Teil werden in drei Kapiteln Profile und Karten, die Klassifikation der Bodentypen und die Bildung der Böden abgehandelt.

Der 2. Teil betrifft die Bodenphysik. Nach einer Einführung in die physikalischen Verhältnisse im Kapitel IV folgt im Kapitel V eine Beschreibung der Bodenkolloide und ihrer wichtigsten Eigenschaften, darauf eine Darstellung des Bodens in bezug auf seine Wasserverhältnisse, die auch das Kapitel VII (Meliorationen) mit umfaßt. Im VIII. Kapitel werden mechanische Zusammensetzung, Körnung, Arten und Textur, im IX. schließlich die Temperaturverhältnisse der Böden behandelt.

Der 3. Teil enthält die Chemie des Bodens stets mit besonderem Hinblick auf die Pflanzennährstoffe. Nach einer kurzen Übersicht über die chemischen Verhältnisse (Kapitel X) werden im Kapitel XI die organische Bodensubstanz und ihre Eigenschaften, im Kapitel XII der Stickstoffkreislauf, im Kapitel XIII die primären Minerale in den Böden dargestellt. In weiteren Kapiteln (XIV-XVIII) werden die Azidität und Alkalinität der Böden; die vier Basen (Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium); der Phosphor; Eisen, Mangan, Aluminium und Kieselsäure sowie schließlich Schwefel und verschiedene Spurenelemente abgehandelt. Das XIX. Kapitel ist der Bodenerosion gewidmet. Im Anhang finden sich unter anderem eine Bibliographie und ein Sachregister. Eine Reihe von Abbildungen und graphischen Darstellungen erläutern den Text.

Dem 1. Teil mit seinen 3 Kapiteln sind von etwa 200 Seiten des gesamten Textes 60 Seiten eingeräumt, dem 2. Teil mit seinen 6 Kapiteln 55 Seiten und dem 3. Teil, der 10 Kapiteln enthält, rund 70 Seiten. Mit dieser Raumverteilung kennzeichnet der Verfasser selbst schon die Richtung und das Schwergewicht seines Buches.

K. SCHMALFUSS, Halle/Saale

BENTON, A. H. und W. E. WERNER: **Principles of field biology and ecology.** 1958, 341 S. mit vielen Abb., Leinen, Preis 50 s 6 d, New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Company, Inc.

Es ist sicher begrüßenswert, wenn in einem Lehrbuch die Grundfragen der in den letzten Jahrzehnten oft stark vernachlässigten Freilandbiologie erörtert werden. In den ersten Abschnitten des vorliegenden Werkes werden einige wichtige Probleme der ökologisch ausgerichteten Feldbiologie wie Vegetationszonierungen und Sukzessionen auf dem Festland und im Wasser, Populations- und Verhaltensforschung an Tieren besprochen. Außerdem wird eine kurze Übersicht über die Hauptformen der nordamerikanischen Vegetation mit ihrer charakteristischen Pflanzen- und Tierwelt gegeben. Bei den den Verfassern näher liegenden zoologischen Fragen wird auch auf heute noch offene Probleme hingewiesen. Der Botaniker vermißt dagegen ein näheres Eingehen auf die neueren Erkenntnisse der Vegetationsanalyse und Vegetationsgliederung anstelle der heute wohl auch in den amerikanischen Ländern stark kritisierten einseitigen Sukzessionsbetrachtung. Auch die im Gelände meist klar zutage tretenden mannigfachen Beziehungen der Vegetation zu dem Standortsmosaik einer Landschaft und die Fragen der Standortskunde treten gegenüber ähnlichen Darstellungen bei uns (z. B. WALTER) stark zurück. Beachtlich dagegen sind die Hinweise auf die große Bedeutung der biologischen Feldarbeit für viele Zweige der Praxis wie Schädlingsbekämpfung, land- und forstwirtschaftliche Anbauplanung und Naturschutz. Dabei findet man überall nachdrückliche Hinweise auf die hohe Bedeutung einer ökologisch gelenkten Landeskultur (günstige Beeinflussung des Wasserhaushaltes, Verhinderung von Erosionsschäden, Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit), was sehr nachahmenswert erscheint. In den Kapiteln über Wildhege wird erfreulich deutlich zum Ausdruck gebracht, daß der Wert des Wildes und überhaupt der Reste der Wildnatur eines Landes „nicht in Dollars und Cents gemessen" werden kann. Von der Frage der Auswahl aussichtsreicher Forschungsobjekte und Forschungsthemen bis zu wichtigen Hinweisen auf die Literaturarbeit und kurzen Angaben zu den notwendigen technischen Hilfsmitteln findet derjenige, der sich der Feldbiologie in Nordamerika widmen will, sehr viel Wissenswertes. Wir bedauern, daß unseren jungen Biologen und unseren biologisch interessierten Laienforschern eine ähnliche Anleitung fehlt.

H. MEUSEL, Halle/Saale

GIESE, A. C.: **Cell physiology.** 1957, 534 S., Leinen, Preis 70/-d oder 10,00 $, Philadelphia und London, W. B. Saunders Company

In der Zellphysiologie liegen die Verhältnisse ähnlich wie in der Biochemie. Bei lehrstoffmäßiger Darstellung müssen Biologie und Chemie zu einem dritten Eigenständigen miteinander verschmelzen. Die Zellphysiologie verlangt dem Biologen nicht weniger ab als dem Chemiker (auch Physikochemiker). „In steigendem Maße dringt der Chemiker in die Gebiete ein, die einstmals als ausschließliche Domäne der Biologen angesehen wurden" (KALCKAR). „Wenn die Chemie die Hilfe beisteuern soll, deren die Biologie so dringend bedarf, so darf sie die lebenden Organismen nicht als Quelle chemischer Substanzen betrachten, sondern als Sitz chemischer Umsetzungsprozesse" (HOPKINS). – Das vorliegende Lehrbuch ist von einem Biologen verfaßt, aus Vorlesungen entstanden und für Studenten geschrieben, um diesen aus der Erfahrung eigener Lehrtätigkeit einen Einblick in das neuartige und fast schon unübersehbar gewordene Spezialgebiet der Zellphysiologie zu geben. GIESE ist Professor für Biologie an der Stanford-Universität. Dementsprechend sind auch von ihm die Kapitel der Biologie meisterlich gestaltet. Teilweise zu detailliert gehalten erscheinen die physikalisch-chemischen Einflechtungen, die auf diese Weise allerdings sehr eingänglich entwickelt werden konnten. Sie bilden jedoch einen unvereinbaren Kontrast zu der Behandlung der komplizierten chemischen Materie, die zu kompakt gebracht und in dieser Form wohl kaum geeignet ist, Studierenden der Biologie und denen, die sich „am Rande" zu orientieren beabsichtigen, das gesuchte Wissen zu vermitteln. Am meisten dürfte das GIESEsche Werk dem Chemiker zu bieten haben, der seine biologischen Kenntnisse zu erweitern und zu vertiefen sucht.

F. WINDISCH, Berlin

HOLLAENDER, A. (Ed.): **Symposium on antibodies: Their production and mechanism of action.** 1957, 361 S., brosch., Oak Ridge (Tenn.), Oak Ridge National Laboratory

Symposium über Antikörper: Ihre Bildung und ihr Wirkungsmechanismus.

Dieses Symposium ist das zehnte in einer Reihe, die sich mit dem Studium biologischer Strahleneffekte befaßt. In 16 Einzeldarstellungen werden vorwiegend die immunologischen Grundlagen der Knochenmarktransplantation erörtert, die sowohl für die Therapie von Strahlenschäden als auch für ihre pathologische und immunogenetische Beurteilung von Bedeutung sind. Nach einer Einführung über Synthese und Abbau der Antikörper, in der die Verhältnisse am strahlengeschädigten Tier im Vordergrund stehen, folgen Berichte über Untersuchungen zur Charakterisierung der Antikörperbildung, zur Gestalt und Heterogenität der Bindungsstellen am Antikörpermolekül und über physikalisch-chemische Studien zur Ermittlung der Natur von Antigen-Antikörper-Reaktionen. Sechs weitere Beiträge befassen sich mit immunologischen und hämatologischen Vorgängen bei Tieren, denen nach Schädigung durch Röntgenstrahlen Knochenmarkzellsuspensionen übertragen worden waren. Besondere Berücksichtigung finden hier das Auftreten immunologischer Störungen und die Beobachtung „heterologer Chimären" nach Transplantation heterogener Zellen. Die Theorie der Proteinsynthese im Organismus und ihre Anwendung auf die Antikörperbildung sind Gegenstand der folgenden zwei Berichte. Weitere Beiträge befassen sich mit der Mannigfaltigkeit der Antikörper in ihrer Reaktionsfähigkeit, der „adoptiven" Übertragung von Immunreaktionen durch Zellen, der zellulären Grundlage für die Antikörperbildung, dem biochemischen Mechanismus verschiedener anaphylaktischer Reaktionen und abschließend mit der Immunologie der Knochenmarktransplantation. Die fast allen Abhandlungen beigefügten Diskussionsbeiträge, die in vorliegendem Werk breiten Raum einnehmen, ergänzen den Inhalt der Berichte und geben zahlreiche Hinweise auf die Problematik der Themen.

D. SCHMIDT, Insel Riems

Berichtigung: Im Heft 12, Bd. 13 dieser Zeitschrift muß es auf S. 229 unter „Schlußfolgerungen" in Zeile 7 statt Juli „Juni" heißen.

Herausgeber: Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin. – Verlag: Deutscher Bauernverlag, Berlin N 4, Reinhardtstr. 14, Fernsprecher: 42 56 61; Postscheckkonto: 439 20. – Schriftleitung: Prof. Dr. A. Hey, Kleinmachnow, Post Stahnsdorf bei Berlin, Stahnsdorfer Damm 81. – Erscheint monatl. einmal. – Bezugspreis: Einzelheft 2,– DM. Vierteljahresabonnenment 6,– DM einschließlich Zustellgeb. – In Postzeitungsliste eingetragen. – Bestellungen über die Postämter, den Buchhandel oder beim Verlag. Auslieferungs- und Bezugsbedingungen für das Bundesgebiet und für Westberlin: Bezugspreis für die Ausgabe A: Vierteljahresabonnement 6,– DM (einschl. Zeitungsgebühren, zuzüglich Zustellgebühren). Bestellungen nimmt jede Postanstalt entgegen. Buchhändler bestellen die Ausgabe B bei „Kawe"-Kommissionsbuchhandlung, Berlin-Charlottenburg 2. Anfragen an die Redaktion bitten wir direkt an den Verlag zu richten. – Anzeigenverwaltung: Deutscher Bauernverlag, Berlin N 4, Reinhardtstraße 14, Fernsprecher 42 56 61; Postscheckkonto: 443 44. Zur Zeit ist Anzeigenpreisliste Nr. 3 gültig. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. ZLN 5076. – Druck: IV-1-18 Salzland-Druckerei, Staßfurt. – Nachdruck, Vervielfältigungen, Verbreitungen und Übersetzungen in fremde Sprachen des Inhalts dieser Zeitschrift – auch auszugsweise mit Quellenangabe – bedürfen der schriftlichen Genehmigung des Verlages.

bercema Tetranychan

(Wirkstoff: PCPCBS, Chlorbenzolsulfonatgruppe)

Das selektiv wirkende Mittel zur Bekämpfung **der Spinnmilbe**

VEB BERLIN-CHEMIE · BERLIN-ADLERSHOF

RATTEN vernichtet

Delicia **RATRON**

Erhältlich in Drogerien und anderen Fachgeschäften

Neue Mittel aus Bitterfeld

Ne 45
Spritzmittel gegen Nematoden.

Selest
Wuchsstoffhaltiges Mittel gegen holzige Unkräuter.

3 Ef
Herbicides Spritzmittel zur Vernichtung von Gräsern, insbesondere von Quecken.

SPT 30
Fungizides Mittel gegen Peronospora im Weinbau.

Fl 58
Insektizides Flugzeugsprühmittel zur Bekämpfung des Eichenwicklers und anderer Schädlinge.

Streu-Hormin
Herbicides Streumittel für den Flugzeugeinsatz.

Bitte Prospekte und Beratungsdienst anfordern.

VEB ELEKTROCHEMISCHES KOMBINAT BITTERFELD

Neue Warenzeichen

für unsere Erzeugnisse

Die wachsende Bedeutung unserer Erzeugnisse auf dem Auslandsmarkt veranlaßt uns, international geschützte Warenzeichen zu verwenden. Mit Wirkung vom 1. Januar 1960 nehmen wir deshalb folgende Umbenennung vor:

Bisheriger Name:	Neuer Name:
Pflanzenschutzmittel	
Duotex Extra	**Fekama Extra**
Duotex-Nebelmittel	**Fekama-Nebelmittel**
Ektolit Extra 20	**Fekama 20**
Sool	**Fekama S 59**
GEOL-Gelböl	**Fekama-Gelböl**
Lydal konz.	**Fekama BK**
Haftol	**Fekama-Haftmittel**
Stäube-Ektolit	**Fekama-Staub**
Stäube-Gartolit	**Fekama-Kombi-Staub**
Stäube-Lydal	**Fekama-Streumittel**
Schädlingsbekämpfungsmittel	
Duolit-Hex	**Flibol-Sprüh**
Duotex-Sprühmittel	**Flibol-Sprühmittel**
Ektolit-Emulsion	**Flibol-DDT-Emulsion**
Ektolit-Schwimm-Emulsion	**Flibol-Schwimm-Emulsion**
Contal 53	**Flibol-Gamma-Emulsion**
Platol	**Flibol E**
Fliol-Kugeln	**Flibol-Fliegenkugeln**
Fliol-Teller	**Flibol-Fliegenteller**
Duotex-Puder, Duolit-Puder	**Flibol-Puder**
Locutex	**Flibol-Locutex**
Emotox-Weißtünche	**Flibol-Weißtünche**
Duolit-Räucherstreifen	**Flibol-Streifen**
Mückol	**Flibol-Mückenschutz**
Duotex Extra	**Fekama Extra**
Duotex-Nebelmittel	**Fekama-Nebelmittel**
Holzschutzmittel	
Hylotox	**Hylotox**
Hylotox 59, Duotex Spezial	**Hylotox 59**
Ahopin hell	**Hylotox TCP hell**
Ahopin dunkel	**Hylotox TCP dunkel**
Ahopin Paste	**Hylotox Paste**

Die Warenzeichen für unsere bekannten und bewährten **Pedix**-Erzeugnisse bleiben unverändert.

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT